ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 OCTOBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce que M. **Pierre Lejay**, revenant de l'Assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques, est mort subitement sur le paquebot *Flandre*, dans la nuit du 10 au 11 octobre 1958. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la nomenclature des particules.* Note de M. **Louis de Broglie**.

S'inspirant des nomenclatures récemment proposées par M. Vigier et ses collaborateurs, l'auteur propose une nouvelle nomenclature où sont introduites les idées essentielles de la théorie de la « fusion ».

Dans des notes récentes ([1]), MM. Vigier, Hillion et Lochak ont proposé une très intéressante nomenclature nouvelle des particules où l'état interne de la particule est caractérisé à l'aide de trois nombres quantiques. Depuis, M. Vigier m'a aimablement communiqué une nouvelle forme de nomenclature où l'état interne de la particule est caractérisé par quatre nombres quantiques. En m'appuyant sur cette nouvelle classification, j'ai cherché à y introduire les idées qui m'avaient guidé autrefois dans l'élaboration d'une théorie générale des particules à spin ([2]) par une méthode dite « méthode de fusion ». Dans cette théorie, on admet que toute particule de spin différant de 1/2 (en unité $\hbar$) est formée par une sorte de fusion de plusieurs unités de spin 1/2. Dans mes exposés antérieurs, je nommais ces unités « corpuscules élémentaires » : il est peut-être plus prudent de les appeler simplement « unités de spin ».

Je vais donner maintenant quelques définitions, les unes déjà adoptées par M. Vigier, les autres que j'introduis en accord avec la théorie de la fusion.

Chaque particule est définie par quatre nombres quantiques m_1^+, m_1^-, m_2^+, m_2^- suivant le schéma envisagé par M. Vigier et ses collaborateurs. La charge électrique Q de la particule est définie par la formule

$$Q = m_1^+ + m_1^- + m_2^+ + m_2^-. \tag{1}$$

L'hypercharge (que je préférerais nommer « déséquilibre ») U est donnée par

$$U = m_1^+ - m_1^- + m_2^+ - m_2^- = (m_1^+ - m_2^+) - (m_1^- + m_2^-). \tag{2}$$

Le passage d'une particule à l'antiparticule correspondante résulte de la transposition

$$m_1^+,\ m_1^-,\ m_2^+,\ m_2^- \rightarrow -m_1^-,\ -m_1^+,\ -m_2^-,\ -m_2^+. \tag{3}$$

Le nombre des unités de spin pour le spin interne (ou giration) s_z est désigné par n. Nous admettons que le nombre des unités de spin pour l'isospin (ou balourd) t_z a, pour chaque particule, la même valeur n que pour le spin. Nous posons le nombre baryonique $\mathfrak{N}$ égal à $n-2$ pour les particules et $2-n$ pour les antiparticules. De même, nous posons le nombre leptonique $\mathfrak{N}'$ égal à $n-2$ pour les leptons et à $2-n$ pour les antileptons.

Par définition, U change de signe pour la transposition (3). Ceci ne résulte pas de la définition (2), ce qui pourrait être considéré comme un défaut de cette définition

Le symbole o ou « zéro vrai » signifie « absence d'unité de spin ».

Le symbole $\underset{+}{o}$ signifie « combinaison symétrique de deux unités de spin du type $\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$ » : il correspond à la composante centrale d'un doublet.

Le symbole $\underline{o}$ signifie « combinaison antisymétrique de deux unités de spin du type $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$ » : il correspond à la composante unique d'un singulet.

Ces définitions admises, voici la classification que nous proposons à titre d'essai (Tableaux A et B).

Voici maintenant quelques commentaires sur ces tableaux.

Dans le tableau A, les huit types de baryons et les huit antibaryons correspondants épuisent toutes les possibilités de ce type de schéma. Il n'en est pas de même pour les leptons et les antileptons : il se pourrait que chaque lepton et chaque antilepton correspondent à deux schémas différents.

Dans le tableau des Baryons, il y a des $\underline{o}$ dans l'une des deux premières colonnes et dans l'une des deux dernières colonnes : ceci signifie qu'il y a pour ces colonnes des combinaisons antisymétriques d'unités de spin. Pour les Bosons, il y a des $\underset{+}{o}$ et des $\underline{o}$ sur les lignes de séparation entre certaines colonnes : cela signifie que, pour deux colonnes adjacentes, il y a des unités de spin en combinaison symétrique ou antisymétrique.

On remarquera que, pour les Bosons, le passage particule → antiparticule ne fait apparaître aucune particule nouvelle : il transforme seulement une particule du tableau B en une autre qui y figure déjà. Il n'y a donc pas

A. *Fermions-Isofermions.*

		m_1^+.	m_1^-.	m_2^+.	m_2^-.	s_z.	t_z.	Q.	U.	N.	N'.	n.
Leptons	e^-	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	–	–	−1	1
	ν^0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	–	–	−1	1
	$\overline{\nu}^0$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	–	–	−1	1
	μ^-	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	–	–	−1	1
Baryons	p^+	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	–	3
	n^0	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1	1	–	3
	$\overline{\Xi}^0$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	−1	1	–	3
	Ξ^0	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	−1	1	–	3
	Σ^+	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	1	–	3
	Σ^0	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	1	–	3
	$\Lambda^0 = \overline{\Sigma}^0$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	1	–	3
	Σ^-	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	0	1	–	3

B. *Bosons-Isobosons.*

		m_1^+.	m_1^-.	m_2^+.	m_2^-.	s_z.	t_z.	Q.	U.	N.	n.
Photons	Photon scalaire (?)	$\underline{0}$		$\underline{0}$		0	0	0	0	0	2
	» gauche	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	−1	0	0	0	2
	» longitudinal	$\underset{+}{0}$		$\underset{+}{0}$		0	0	0	0	0	2
	» droit	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	−1	1	0	0	0	2
Mésons	Π^+	$\underline{0}$		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	1	0	0	2
	Π^0	$\underline{0}$		$\underset{+}{0}$		0	0	0	0	0	2
	Π^-	$\underline{0}$		$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	−1	−1	0	0	2
	K^+	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	1	1	0	2
	K^0	$\underset{+}{0}$		$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	1	0	2
	$\overline{K}^0$	$\underset{+}{0}$		$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	−1	0	2
	K^-	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	−1	0	−1	−1	0	2

d'antibosons distincts des bosons alors qu'il y a des antifermions distincts des fermions. Nous remarquerons que Σ^0 et $\bar{\Sigma}^0$ ont des antiparticules distinctes. Σ^0 n'est pas l'antiparticule de $\bar{\Sigma}^0$: si Λ^0 coïncide avec $\bar{\Sigma}^0$ comme nous le supposons, Λ^0 a une antiparticule qui n'est pas Σ^0.

Dans notre tableau des Mésons, les mésons K ne se déduisent pas des mésons Π par simple permutation des deux dernières colonnes avec les deux premières, car pour les mésons Π les unités de spin des deux premières colonnes forment une combinaison antisymétrique $_0$ alors que pour les mésons K les unités de spin des deux dernières colonnes restent distinctes et ne se combinent pas. Ce serait là la raison pour laquelle il y aurait 2 mésons K neutres, K^0 et $\bar{K}^0$, distincts alors qu'il ne paraît y avoir qu'un seul méson Π neutre, Π^0.

Nous avons défini le nombre baryonique $\mathcal{N}$ et le nombre leptonique $\mathcal{N}'$ en fonction du nombre n des unités de spin comme égaux à $n-2$ pour les particules et à $2-n$ pour les antiparticules. Ceci donne à ces nombres une signification physique alors qu'ils n'en avaient aucune dans toutes les tentatives précédentes. De ces définitions de $\mathcal{N}$ et $\mathcal{N}'$, on tire aisément la conclusion suivante : « le nombre total des unités de spin, s'il ne reste pas constant au cours d'une transformation, ne peut varier que par un multiple de 2 en plus ou en moins, ce qui signifie physiquement que les unités de spin ne peuvent, apparaître ou disparaître que par paires ». La conservation de $\mathcal{N}$ et de $\mathcal{N}'$, entraîne l'énoncé précédent, mais l'inverse n'est pas vrai : si l'on admet comme principe l'énoncé précédent, on ne peut pas en déduire la conservation de $\mathcal{N}$ et de $\mathcal{N}'$. Pour pouvoir déduire les conservations séparées de $\mathcal{N}$ et de $\mathcal{N}'$ de l'énoncé ci-dessus pris comme principe, il faudrait probablement pouvoir en plus préciser comment s'effectue, lors des interactions, le regroupement des unités de spin. Quoi qu'il en soit, l'idée de relier les nombres $\mathcal{N}$ et $\mathcal{N}'$ au nombre des unités de spin paraît être une idée intéressante.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 394, 564, 710 et 896.
(2) *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, 2e éd., 1954.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Le phénomène ergodique et les trajectoires sur le tore.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

Conditions élémentaires de réalisation du phénomène ergodique dans les intégrales des équations du premier ordre. Cas de l'équation périodique par rapport à la fonction et à la variable. Étude de l'écart entre l'intégrale et la fonction linéaire équivalente comme infiniment grand.

1. Le phénomène ergodique se manifeste dans les intégrales ou trajectoires de l'équation

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = A(\varphi, \theta) \qquad (1)$$

sous des conditions d'autant plus intéressantes pour la Mécanique analytique qu'elles sont plus générales et avec des conséquences mieux établies.

1° Nous supposons la fonction $A(\varphi, \theta)$ *définie et continue* dans tout le plan P des (φ, θ); en outre, telle que *par tout point* (φ_0, θ_0) de P il passe *une trajectoire et une seule* $T'(\varphi_0, \theta_0)$ d'équation

(2) $$\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi),$$

φ variant de $-\infty$ à $+\infty$. Cette hypothèse sera vérifiée si $A(\varphi, \theta)$ satisfait dans tout champ fini à la condition de Lipschitz. Mais on pourrait concevoir que celle-ci fût seulement justifiée autour des points étrangers à un ensemble fermé non dense de trajectoires, dont aucune ne bifurquerait pour des raisons spéciales (AM, II, p. 900) [1].

Par hypothèse : $\theta_0 = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0)$. Si $\theta'_0 = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi'_0)$, l'intégrale (2) est identique à $\theta = f(\varphi'_0, \theta'_0, \varphi)$; ainsi $\theta_0 = f(\varphi, \theta, \varphi_0)$.

2° Nous supposons que, φ_0 et θ_0 étant quelconques, $|\theta - \theta_0|$ *est borné avec* $|\varphi - \varphi_0|$; donc $|\theta - \theta_0| \leqq \mu(s)$ fini, si $|\varphi - \varphi_0| < s$. Pour $|\varphi - \varphi_0| = s$, soient $u(s)$ et $v(s)$ le minimum et le maximum de $\theta - \theta_0$, puis $w(s) = v(s) - u(s)$ l'oscillation de $\theta - \theta_0$.

n étant un entier quelconque, posons $\varphi_n = \varphi_0 + ns$, $\theta_n = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_n)$; $\theta_n = f(\varphi_m, \theta_m, \varphi_n)$, quel que soit m, particulièrement pour $m = n \pm 1$. Donc

(3) $$\frac{u(s)}{s} \leqq \frac{\theta_n - \theta_0}{\varphi_n - \varphi_n} \leqq \frac{v(s)}{s}.$$

Si $\varphi = \varphi_n + \sigma$, avec $0 < \sigma < s$: $|\theta - \theta_n| < \mu(s)$.

Donc, $(\theta - \theta_0)/(\varphi - \varphi_0)$ a ses limites d'indétermination pour $|\varphi - \varphi_0|$ infini, situées sur le segment $[u(s)/s, v(s)/s]$, quel que soit s. Dès lors :

S'il existe une suite de nombres s pour lesquels $w(s)/s$ *tend vers zéro,* $(\theta - \theta_0)/(\varphi - \varphi_0)$ *tend vers une limite* α *quand* $|\varphi - \varphi_0|$ *croît indéfiniment.* Et, *quel que soit s :* $u(s)/s \leqq \alpha \leqq v(s)/s$.

En outre, les bornes $u(s)$, $v(s)$ pouvant, pour s donné quelconque, être indéfiniment approchées, $u(s)/s$ *et* $v(s)/s$ *tendent vers* α *et* $w(s)/s$ *tend vers zéro,* quelle que soit la façon dont s croît indéfiniment.

2. Passons au cas de $A(\varphi, \theta)$ *doublement périodique,* les hypothèses sur l'unicité de l'intégrale passant par un point quelconque (φ_0, θ_0) et sur la continuité de A étant conservées. A est borné, $|A(\varphi, \theta)| < K$, indépendamment de φ et de θ. On reprendrait les notations de mes études antérieures (AM, II, p. 771-823 et NA, p. 575-585 avec *observations,* p. 68-69), en faisant les deux périodes égales à 2π. Pour alléger les notations nous les réduirons à l'unité. $A(\varphi + p, \theta + q) = A(\varphi, \theta)$, quels que soient φ, θ et les entiers p, q. La théorie générale s'applique, les entiers positifs formant la suite des valeurs de s (AM, II, p. 887). Nous conservons la représentation distincte des points $(\varphi + p, \theta + q)$, pour un même couple (φ, θ) dans le plan P, pour observer la variation de la fonction $\theta - \alpha\varphi$, $\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi)$ étant une intégrale (2) quelconque.

Mais nous figurons en même temps tous les points congruents $(\varphi+p, \theta+q)$ par un point unique M du tore circulaire S où φ désigne la longitude, θ la latitude, les angles étant mesurés par des arcs de la circonférence de longueur (et non pas de rayon) égale à 1. Les trajectoires $T(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ d'équation $\theta=f(\varphi_0+p, \theta_0+q, \varphi)$ sont identiques sur S. Sur P les images $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ se déduisent de $T'(\varphi_0, \theta_0)$ par la translation $(\varphi, \varphi+p)$, $(\theta, \theta+q)$. Elles ne peuvent pas avoir de point commun sans coïncider. Mais alors $\alpha=q/p$ est rationnel. Ce cas n'offre aucune difficulté. Nous l'écartons et *supposons* α *irrationnel*. Les $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ sont toutes distinctes. Rappelons des résultats connus :

1° φ_0 étant fixe et θ_0 variable, $\gamma'_p(\varphi_0)$ et $\delta'_p(\varphi_0)$ désignant des minimums atteints :

$$(4) \qquad -\gamma'_p(\varphi_0)\leqq f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+p)-\theta_0-p\alpha\leqq\delta'_p(\varphi_0),$$

avec

$$0\leqq\gamma'_p(\varphi_0), \qquad 0\leqq\delta'_p(\varphi_0), \qquad \gamma'_p(\varphi_0)+\delta'_p(\varphi_0)<1.$$

On en déduit en particulier l'existence d'au moins un nombre θ_0 tel que $f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+p)-\theta_0=p\alpha$, (d'où résulte la présence de cycles si α est rationnel). Évidemment $\gamma'_p(\varphi_0)$ et $\delta'_p(\varphi_0)$ ont la période 1 en φ_0. D'autre part,

$$(5) \qquad |f(\varphi_0, \theta_0, \varphi)-\theta_0-\alpha(\varphi-\varphi_0)|<K+1.$$

Appelons *hélice du tore* S une courbe d'équation $\theta-\theta_0=\beta(\varphi-\varphi_0)$, β indépendant de φ étant l'*inclinaison* de l'hélice : Toute trajectoire T sur S est une hélice d'inclinaison α, à un écart près borné en latitude.

2° Indépendamment de φ_0 et de θ_0, $f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+p)-\theta_0$ et αp sont compris entre les mêmes entiers consécutifs k_p et k_p+1.

Soit $C(\varphi_0)$ le méridien de S de longitude φ_0 et $D(\varphi_0)$ la droite $\varphi=\varphi_0$ de P. Si $J(\varphi_0)$ est, sur $C(\varphi_0)$, l'ensemble d'accumulation des points (φ_0, θ_n) pour $\theta_n=f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+n)$ $(n\pm\infty)$, $J(\varphi_0)$ est soit identique à $C(\varphi_0)$, soit, dans le cas singulier de Poincaré, parfait totalement discontinu. Dans le premier cas, les images $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ dans P d'une même trajectoire T de S, forment un ensemble partout dense dans P. Car elles coupent tout segment $\theta_0\leqq\theta\leqq\theta_0+1$ de $D(\varphi)$ en un ensemble partout dense. Dans le second cas, la réunion $\mathcal{J}$ des $J(\varphi_0)$ est non dense sur S, et son image totale $\mathcal{J}'$ est non dense dans P. $\mathcal{J}$ est formé de trajectoires dont chacune est partout dense sur $\mathcal{J}$. Si $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ est sur $\mathcal{J}$, l'ensemble des $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ est partout dense sur $\mathcal{J}'$. Si M_0 sur S est dans le complémentaire $I=S-\mathcal{J}$ de $\mathcal{J}$, chaque trajectoire $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ est isolée des autres.

3. Considérons un second tore Σ dont nous allons mettre en correspondance les points μ avec les points M de S, en vertu des conditions suivantes :

1° μ est *fonction continue* de M. En outre les deux points restent constamment dans les *méridiens de même longitude*. La longitude sur Σ sera donc notée φ ; $\Gamma(\varphi)$ correspondra à $C(\varphi)$; t sera la latitude. Enfin, M *et* μ *partent* simultanément *du point* (0,0), sur S et sur Σ respectivement.

Nous représentons également Σ sur le plan Π des φ, t. La correspondance (M, μ) se précisera en celle des points de P et de Π; t est fonction $l(\varphi, \theta)$ de θ et θ est fonction $g(\varphi, t)$ de t, pour chaque valeur de φ.

Si (φ, θ) dans P et (φ, t) dans Π sont homologues, il en sera de même des points $(\varphi - p, \theta + q)$ et $(\varphi - p, t + q)$. Cette condition, remplie d'elle-même si $\mathcal{J} \equiv S$, est nouvelle si $\mathcal{J} \not\equiv S$.

2° *La trajectoire* T(o, o) *de* S *et l'hélice* H(o, o), *soit* $t = \alpha\varphi$, *de* Σ *sont homologues*.

H(o, o) est partout dense sur Σ.

L'homologue sur Σ d'une trajectoire $T(\varphi_0, \theta_0)$ de S, si elle ne se confond pas avec H(o, o) elle-même, ne peut pas couper celle-ci. Ce sera donc une hélice $H(\varphi_0, \theta_0)$. Si $\omega = f(\varphi_0, \theta_0, o)$, $H(\varphi_0, \theta_0)$ est aussi $H(o, \omega)$. Si (o, ω) sur P et (o, τ) sur Π sont homologues $[\tau = l(o, \omega)$ et $\omega = g(o, \tau)]$, $H(\varphi, \theta)$ est $t = \tau + \alpha\varphi$, pour $\theta = f(o, \omega, \varphi)$, ou $\omega = f(\varphi, \theta, o)$.

Sur Π les images $H'(p, q)$ de H(o, o) sont les droites $t - q = \alpha(\varphi + p)$. Leur ensemble est aussi partout dense dans Π. Il en sera de même de l'ensemble des images $H'(\varphi_0 - p, \theta_0 + q)$ de toute trajectoire $T(\varphi_0, \theta_0)$ de S.

L'ordre mutuel des points de rencontre successifs, d'une part de T(o, o) avec un méridien quelconque $C(\varphi_0)$ et d'autre part de H(o, o) avec $\Gamma(\varphi_0)$ sont les mêmes (Poincaré). Dès lors $t = l(\varphi_0, \theta)$ est déterminé par la continuité de μ en M.

Si $\mathcal{J} \equiv S$, la trajectoire T(o, o) est elle aussi partout dense sur S; $g(\varphi, t)$ est donc déterminé et continu en t. Si $\mathcal{J} \not\equiv S$, et si $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ est dans I, donc sur un arc $i_n(\varphi_0)$ contigu à $J(\varphi_0)$, $T(\varphi_0, \theta_0)$ est non dense sur S. A la totalité de l'arc-segment $i_n(\varphi_0)$ il correspond sur $\Gamma(\varphi_0)$ un point unique $\lambda_n(\varphi_0)[\varphi_0, \chi_n(\varphi_0)]$. Les points $\lambda_n(\varphi_0)$ forment sur $\Gamma(\varphi_0)$ un ensemble partout dense $\eta(\varphi_0)$.

3 *b*. φ_0 étant déterminé, θ_0 variable et $\theta_i = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0 + i) = f(\varphi_i, \theta_{i-1}, \varphi_0 + 1)$, posons $\theta_1 - \theta_0 = k(\varphi_0, \theta_0)$; $k(\varphi_0, \theta_0)$ est continu et de période 1 en θ_0; θ_1 et θ_0 croissent solidairement d'une unité; $k(\varphi_0, \theta_0)$ a donc sa variation totale inférieure à 2, sur tout intervalle égal à 1. Remplaçons θ_0 par $g(\varphi_0, t_0)$. Dès lors $\theta_1 - \theta_0 = j(\varphi_0, t_0)$; j ayant en t_0 la période 1 est, comme g, indéterminé et discontinu en t_0 sur l'ensemble $\eta'(\varphi_0)$ de la droite $\Delta(\varphi_0)$ $(\varphi = \varphi_0)$ correspondant à l'ensemble $\eta(\varphi_0)$ de $\Gamma(\varphi_0)$; n étant entier positif, $\theta_n - \theta_0 = \sum_0^{n=1} j(\varphi_0, t_i)$, si $\theta_i = g(\varphi_0, t_i)$; $t_i = t_0 + \alpha i$. La dernière somme vaut donc (NA, II, p. 584) $n\int_0^1 j(\varphi_0, t)\,dt + 2\varepsilon(\varepsilon^2 < 1)$. On en conclut $\int_0^1 j(\varphi_0, t)\,dt = \alpha$. Et, si

$$\theta_p - \theta_0 = pk_p(\varphi_0, \theta_0) = pj_p(\varphi_0, t_0),$$

encore $\int_0^1 j_p(\varphi_0, t)\,dt = \alpha$, quels que soient φ_0 et p.

Posons $\theta_p - \theta_0 - p\alpha = \nu_p(\varphi_0, t_0)$; ν^+ désignant ν si $\nu > 0$ et o si $\nu < 0$; ν^- étant ν si $\nu \leqq 0$ et o si $\nu > 0$:

$$(6) \qquad \int_0^1 \nu^+(\varphi_0, t)\,dt = -\int_0^1 \nu^-(\varphi_0, t)\,dt = \left(\frac{1}{2}\right)\int_0^1 |\theta_p - \theta_0 - p\alpha|\,dt.$$

Si $\omega = f(\varphi_0, \theta, 0)$, d'où résulte $\theta = f(0, \omega, \varphi_0)$, et si $\omega = g(0, \tau)$, $t = l(\varphi_0, \theta) = \tau + \alpha\varphi_0$. Dans les intégrales on peut remplacer t par $\tau + \alpha\varphi_0$ et dt par $d\tau$. Tirons les conséquences de ces faits.

4 *a*. Supposons que, *pour le couple associé particulier* φ_0, p, *l'un des deux nombres* $\gamma'_p(\varphi_0)$, $\delta'_p(\varphi_0)$ *soit nul*. Il s'ensuit que $\int_0^1 |\theta_p - \theta_0 - p\alpha|\,d\tau = 0$. Donc en tout point de continuité de θ_0 en τ, $\theta_p - \theta_0 = p\alpha$. Même dans le cas où $\mathcal{J}$ est non dense sur S, on peut remplir la condition de continuité avec tout point (φ_0, θ_0) de seconde espèce de $J(\varphi_0)$. Tous les points (φ_0, θ_n) sont alors eux aussi de seconde espèce sur $J(\varphi_0)$. Aussi, en donnant à θ_0 la valeur θ_{mp}, voit-on que $\theta_{(m+1)p} - \theta_{mp} = p\alpha$, en sorte que $\theta_{mp} = \theta_0 + mp\alpha$, quel que soit m entier. Les points $M_{mp}(\varphi_0, \theta_0 + mp\alpha)$ sont partout denses sur $C(\varphi_0)$. Soit n non multiple de p. Sur $C(\varphi_0)$ le point $M_n(\varphi_0, \theta_n)$ est placé par rapport à tous les M_{mp} comme l'est sur $\Gamma(0)$ le point $(0, n\alpha)$ par rapport à l'ensemble des $(0, mp\alpha)$, pour toutes les valeurs de mp (Poincaré). Nécessairement $\theta_n = \theta_0 + n\alpha$ quel que soit n. Évidemment $\mathcal{J} \equiv S$.

Ainsi, du seul fait que l'un des minimums $\gamma'_p(\varphi_0)$, $\delta'_p(\varphi_0)$ est nul pour une valeur particulière de p, *il s'ensuit* $\gamma'_p(\varphi_0) = \delta'_p(\varphi_0) = 0$, *pour* tout entier q.

On réalise ainsi ce cas, sans que, pour aucun nombre $\varphi'_0 \neq \varphi_0 + q$,

$$f(\varphi'_0, \theta_0, \varphi'_0 + 1) - \theta_0 = \alpha$$

indépendamment de θ_0. Nous prenons $\varphi_0 = 0$ et nous définissons le système des trajectoires par l'ensemble de leurs parcours dans le champ $(0 \leqq \theta_0 \leqq 1)$, et $(0 \leqq \varphi \leqq 1)$. Soit d'abord $\theta' = \theta'(\varphi, \theta_0) = \theta_0 + \alpha \sin^2(\pi/2)\varphi$; et $\theta'_0 = \theta'(0, \theta_0) = \theta_0$, $\theta'_1 = \theta'(1, \theta_0) = \theta_0 + \alpha$, quel que soit θ_0. Chacune des courbes $\theta'(\varphi, \theta_0)$ est orthogonale en ses deux extrémités au méridien $C(0) = C(1)$ en sorte que chacun des arcs de trajectoire entre $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$ trouve en ses deux extrémités à se raccorder, avec continuité de la tangente à l'arc partant de cette même extrémité ou y aboutissant (comparez avec AM, II, p. 897-900); $d\theta'/d\varphi = (\pi/2)\alpha\,|\sin\pi\varphi|$, indépendamment de θ_0, est l'équation (1) correspondante. Mais,

$$\theta'(\varphi, \theta_0) - \theta'(\varphi, \eta_0) = \theta_0 - \eta_0$$

quel que soit φ, d'abord sur $0 \leqq \varphi \leqq 1$, puis pour φ quelconque. La condition

$$\theta'(\varphi + 1, \theta_0) - \theta'(\varphi, \theta_0) = \alpha$$

est vérifiée par θ' quel que soit φ. Pour troubler cette constance, si

$$u_0 = \alpha \sin^2(\pi/2)\varphi, = \theta'(\varphi, 0) \qquad \text{et} \qquad \varepsilon > 0,$$

nous adoptons $\theta = \theta(\varphi, \theta_0) = \theta'(\varphi, \theta_0) + \varepsilon\alpha \sin^2\pi(\theta' - u_0)\sin^2\pi\varphi$. Dès que $\varepsilon < 1/2$, θ croît

avec θ_0, sur tout méridien $C(\varphi)$. Et il est faux que, sur le méridien $C(\varphi)$, si $\varphi \neq n$ entier, $f(\varphi, \theta_0, \varphi+1) - \theta_0 = \alpha$ indépendamment de θ_0.

Ce premier cas est très accidentel. Si par un point quelconque $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ du méridien $C(\varphi_0)$ présentant cette particularité nous faisons passer l'hélice $K(\varphi_0, \theta_0)$ d'inclinaison α, soit $\theta - \theta_0 = \alpha(\varphi - \varphi_0)$, et si deux points M et B de S décrivent, le premier la trajectoire $T(M_0)$, le second l'hélice K de façon à se trouver toujours sur le même méridien tournant $C(\varphi)$ de S, les deux mobiles se rencontrent à chaque tour sur $C(\varphi_0)$.

Les circonstances suivantes sont générales.

4 *b*. Soit k_n l'entier défini par $k_n < \alpha n < k_n + 1$. Si $\theta_n = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0 + n)$, outre la relation $-\gamma'_n(\varphi_0) \leq \theta_n - \theta_0 - n\alpha \leq \delta'_n(\varphi_0)$, indépendante de θ_0 mais non pas de φ_0, les inégalités $k_n < \theta_n - \theta_0 - n\alpha < k_n + 1$ sont vérifiées indépendamment à la fois de θ_0 et de φ_0.

Soit P_m/Q_m *une réduite du développement de* α *en fraction continue normale*. $Q_m\alpha = P_m + \varepsilon_m/Q_{m+1}$, avec $\varepsilon_m^2 < 1$ et $(-1)^m\varepsilon_m > 0$. *Prenons* $n = Q_m$. Alors, $k_n = P_m$ si m est pair, $k_n = P_m - 1$ pour m impair. Dans le premier cas

$$-\frac{1}{n} < f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0 + n) - \theta_0 - n\alpha = \nu_n(\varphi_0, \theta_0) < 1.$$

Dans le second cas

$$-1 < \nu_n(\varphi_0, \theta_0) < 1/n.$$

Convenons de dire qu'une fonction $s(t)$ possède la *pseudo-semi périodicité inférieure* (ou supérieure) s'il existe une suite de nombres associés positifs λ_m, ε_m, le premier croissant indéfiniment, le second tendant vers zéro, tels que $s(t + \lambda_m) - s(t) > -\varepsilon_m$ (ou $< \varepsilon_m$), indépendamment de t.

Avec $\omega = f(\varphi_0, \theta_0, 0)$, $\theta_0 = f(0, \omega, \varphi_0)$, soit

$$h(\varphi, \omega) = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi) - \alpha\varphi = f(0, \omega, \varphi) - \alpha\varphi.$$

Donc, $h(0, \omega) = \omega$ et $|h(\varphi, \omega)| < K + 1$ indépendamment de φ et de ω. Avec les suites $\lambda_m = Q_m$, $\varepsilon_m = 1/\lambda_{m+1}$ la fonction $h(\varphi, \omega)$ possède en φ les deux pseudo-semi-périodicités, inférieure pour m pair, supérieure pour m impair.

Si la famille de fonctions de t, savoir $s(t, u)$, où le paramètre u décrit un intervalle (u_0, u_1), vérifie, indépendamment de t la condition

$$\int_{u_0}^{u_1} |s(t + \lambda'_m, u) - s(t, u)|\, du < \varepsilon'_m,$$

$1/\lambda'_m$ et ε'_m positifs tendant vers 0 avec $1/m$, nous dirons que *la famille* $s(t, u)$ est par rapport à t *pseudo-périodique en mesure* (euclidienne de u) sur l'intervalle $u_0 < u < u_1$.

Pour $n = Q_m$, et d'après $\omega = g(0, \tau)$, $\theta = g(\varphi_0, t)$ $(t = \tau + \alpha\varphi_0)$

$$\int_0^1 |h(\varphi+n, \omega) - h(\varphi, \omega)|\,d\tau = \int_0^1 |f(0, \omega, \varphi+n) - f(0, \omega, \varphi) - n\alpha|\,d\tau$$
$$= \int_0^1 |f(\varphi, \theta, \varphi+n) - \theta - \alpha n|\,dt < \frac{2}{n}$$

la famille $h(\varphi, \omega)$ possède en φ la pseudo-périodicité en mesure (euclidienne de τ et non pas de ω; ou de t, mais non pas de θ).

Si l'on pouvait démontrer que, dans le cas d'une variation totale finie V de $\log d\theta_1/d\theta_0$, ou grâce à une hypothèse plus restrictive, ω est non seulement absolument continu en τ, donc $\omega = \int_0^\tau (d\omega/d\tau)\,d\tau$, mais encore $(d\omega/d\tau)^2$ est sommable, des conséquences très importantes en résulteraient. En effet, les correspondances (ω, τ), entre $C(0)$ et $\Gamma(0)$, (θ, t) entre $C(\varphi)$ et $\Gamma(\varphi)$, sont fixées, pour toute variation de $-\infty$ à $+\infty$ des nombres ω, τ, θ, t, par leur détermination dans les champs associés $0 \leqq \varphi \leqq 1$, $0 \leqq \omega \leqq 1$, $0 \leqq \tau \leqq 1$, $f(0, 0, \varphi) \leqq \theta \leqq f(0, 0, \varphi) + 1$ et $\alpha\varphi \leqq t \leqq \alpha(\varphi + 1)$. Car si l'un des nombres ω, τ, θ, t, qui croissent tous ensemble, s'augmente de 1, il en est de même des trois autres; $\omega - \tau$, $\theta - \omega$, $\theta - t$ ont la période 1. D'autre part, $\log \partial\theta/\partial\omega = \int_0^\varphi \partial A(\varphi, \theta)/\partial\theta\,d\varphi$, où θ est remplacé par $f(0, \omega, \varphi)$ (AM, p. 907-908), la dérivée $\partial A/\partial\theta$ étant supposée continue. Et $t = \tau + \alpha\varphi$. Par hypothèse $\sigma^2 = \int_0^1 (d\omega/d\tau)^2\,d\tau$ est fini. Donc si μ est le maximum de $|\partial A/\partial\theta|$, il s'ensuit $d\theta/dt < \mu\,d\omega/d\tau$. Soit $n = Q_m$, par exemple m impair, et

$$\xi(\theta) = \nu_n^+(\varphi, \theta) = [f(0, \omega, \varphi+n) - f(0, \omega, \varphi - n\alpha]^+ = [\theta_n - \theta_0 - n\alpha]^+.$$

Nous avons trouvé : $D = \int_0^1 \xi(\theta)\,dt < 1/n$. Soit $D' = \int_0^1 \xi(\theta)\,d\theta = \int_0^1 \xi(\theta)(d\theta/dt)dt$. D'après l'inégalité de Schwarz, $D'^2 < \int_0^1 (d\theta/dt)^2\,dt \int_0^1 \xi^2(\theta)\,dt$. D'après $0 \leqq \xi(\theta) < 1$, donc $\xi^2(\theta) < \xi(\theta)$, on trouve $D' < \mu\sigma\sqrt{D} < \mu\sigma/\sqrt{n}$. Or $|\log d\theta_n/d\theta_0| < V$, (NA, II, p. 585).

On en conclut l'impossibilité que $\delta'_n(\varphi)$ surpasse h si $h^2 > \mu\sigma(e^V - 1)/\sqrt{n}$.

Dès lors, *la différence* $h(\varphi, \omega_0) = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi) - \alpha\varphi = f(0, \omega_0, \varphi) - \alpha\varphi$, *excès de l'intégrale générale sur* $\alpha\varphi$, *est uniformément pseudo-périodique en* φ, en ce sens que, pour la suite $\lambda_m = Q_m$, $\varepsilon'_m \sim \lambda_m^{-1/4}$, l'inégalité $|h(\varphi + \lambda_m, \omega_0) - h(\varphi, \omega_0)| < \varepsilon'_m$ est vérifiée indépendamment de φ et de ω_0.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) AM désigne ici les deux volumes *Articles et Mémoires* et NA : *Un demi-siècle de Notes aux Académies*, recueils reproduisant mes travaux dispersés.

M. **Roger Heim** s'exprime en ces termes :

La 6e Assemblée Générale de l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature et de ses Ressources s'est tenue à Athènes et à Delphes, en même temps que la 7e réunion technique de cet organisme, du 11 au 19 septembre 1958.

Les thèmes des colloques s'appliquaient à l'utilisation de la végétation dans le contrôle de l'érosion (rôle de la végétation naturelle dans la conservation du sol et de l'eau, causes incitant l'homme moderne à détruire cette végétation), aux conséquences des barrages sur l'habitat et le paysage dans les zones semi-arides (aperçu historique, coordination de la mise en valeur et de la conservation des systèmes fluviaux, etc.), aux taux de ruissellement et d'évaporation et à leur application à la conservation du sol et de l'eau, aux résultats de ces méthodes sur les ressources aquatiques naturelles et à leur emploi pour limiter les conséquences fâcheuses sur les ressources naturelles de certains modes d'utilisation des eaux, à l'aménagement du paysage selon les données de l'écologie. En outre, les problèmes propres à l'éducation et à l'enseignement des données concernant la conservation de la nature ont fait l'objet de divers échanges de vue. Un colloque relatif à la sauvegarde des animaux et végétaux rares de la région méditerranéenne, une conférence sur les dangers de la pollution radioactive pour les espèces marines, une large mise au point de M. Théodore Monod relative aux effets de l'érosion sur le déclin des civilisations, ont constitué les sujets essentiels des discussions techniques, qui ont conduit à de nombreuses résolutions. D'autre part, plusieurs congressistes ont fait adopter des vœux intéressant plus spécialement la protection de certains animaux en voie de disparition ou de territoires propres à leurs pays respectifs. C'est ainsi qu'une motion très ferme a été adoptée pour la défense de la réserve naturelle intégrale des Monts Nimba, en Afrique Occidentale, dont une éventuelle exploitation minière risque de compromettre à tout jamais le maintien. Des délégués français, dont plusieurs avaient été nommés rapporteurs généraux ou rapporteurs des thèmes à l'ordre du jour, sont intervenus à de nombreuses occasions au cours des discussions.

Tenant compte du fait qu'étant parvenu à l'expiration de mon mandat de Président, j'avais exprimé le désir formel que celui-ci ne me soit pas renouvelé, l'Assemblée a désigné M. Jean Baer, professeur à l'Université de Neuchâtel, comme Président de l'Union ; M. M. C. Bloemers, de La Haye, a été nommé secrétaire général de l'U. I. C. N. et M. F. Bourlière représentera la France au sein du Conseil Exécutif de l'Union.

J'ajouterai que le Comité d'Organisation hellénique avait remarquablement préparé cette assemblée et que l'importante délégation française,

que j'avais l'honneur de conduire, s'est montrée particulièrement sensible à toutes les marques d'amitié que le gouvernement hellénique, que nos collègues grecs de la Société Hellénique pour la Protection de la Nature, de l'Université et des Grandes Écoles leur ont manifestées à tout instant.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau les tomes V, VI et XI[1], 2e série des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des Sciences naturelles.

M. **Salomon Lefschetz** adresse en hommage à l'Académie le volume IV des *Contributions to the theory of nonlinear oscillations*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Maurice Fréchet** : *Statistics of extremes*, by Emil J. Gumbel.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Boquet** et **Pierre Brygoo** sont adjoints à la délégation française précédemment désignée à la *Conférence internationale sur l'information scientifique* qui doit se tenir à Washington du 16 au 21 novembre 1958.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **Maurice Lemoigne**, à la célébration du soixantième anniversaire de la fondation du **Haffkine Institute**, qui aura lieu à Bombay, le 10 janvier 1959;

M. **Robert Courrier**, à la 46e session du **Congrès indien de la science**, qui se tiendra à New-Delhi, du 21 au 28 janvier 1959.

CORRESPONDANCE.

M. **André Gougenheim**, Président du Comité national français des Recherches antarctiques, signale qu'une expédition antarctique française se rendra en Terre Adélie pour y procéder à des recherches scientifiques pendant l'année 1959

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jacques Millot et Jean Anthony. *Anatomie de* Latimeria chalumnæ. Texte et planches;

2° *Ecological effects of fire on north Swedish forests*, by EVALD UGGLA. (*Thèse*, Uppsala).

3° E. P. FEDOROV. *Noutatsija i vynoujdennoe dvijenie poliousov zemli po dannym chirotnykh nablioudenii* (*Nutation et mouvement régulier des pôles de la terre d'après les observations de hauteur*).

ALGÈBRE. — *Sur l'homologie associée à une famille de dérivations.* Note (*) de M. **FRANÇOIS NORGUET**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans une *catégorie abélienne* (¹), soit $(d_i)_{1 \leq i \leq p}$ une famille de morphismes tels que le produit $d_i.d_j$, défini quels que soient i et j, vérifie $d_i.d_i = 0$ pour tout i et $d_i.d_j + d_j.d_i = 0$ pour $i \neq j$. Soit $d = d_1.d_2.\ldots.d_p$. Soit F, l'unité commune, à gauche et à droite, des d_i; F^p le produit direct (isomorphe à la somme directe) de p objets identiques à F; p_i les projections canoniques de F^p sur F; $\partial = \sum_{1 \leq i \leq p} d_i.p_i$ $\left(\sum\right.$ désignant l'addition, dans le groupe abélien des morphismes de F^p dans $\left.F\right)$. Le couple (∂, d) constitue un complexe dont l'homologie sera appelée *homologie de la famille* (d_i); si $i = 1$, on retrouve la définition habituelle de l'homologie d'un endomorphisme de carré nul.

On se propose d'indiquer une condition suffisante pour la *nullité de cette homologie*, en supposant F muni d'une graduation telle que (F, d_i) constitue un complexe (pour tout indice i), et d'une seconde graduation, liée à une décomposition de chaque d_i en une somme de morphismes. Toutefois, on n'énoncera ici cette condition que pour une *réalisation particulière* de la structure ci-dessus.

2. *a*. Soit A un anneau commutatif avec élément unité; M, un A-module unitaire; n un nombre entier positif; $A^n = \bigoplus^n A$ la somme directe de n A-modules identiques à A; E l'algèbre extérieure du A-module A^n, graduée par les sous-modules ${}^qE = \bigwedge^q E$ de q-vecteurs, $0 \leq q \leq n$; F, le produit tensoriel $M \otimes E$ de A-modules, gradué par les sous-modules ${}^qF = M \otimes {}^qE$. F, muni naturellement d'une structure de E-module à gauche (si $m \in M$ et $e \in E$, $m \otimes e \in F$; alors, si $e' \in E$, on pose $e' \wedge (m \otimes e) = m \otimes (e' \wedge e)$, est un module gradué sur l'anneau gradué E.

b. Soit $(\omega_i)_{1 \leq i \leq p}$, une famille d'éléments de ${}^1E$; on lui associe la famille $(d_i)_{1 \leq i \leq p}$ des applications de F en lui-même définies par $d_i(\alpha) = \omega_i \wedge \alpha$; *d est l'application de* F *en lui-même telle que*

$$d(\alpha) = \left(\bigwedge_{1 \leq i \leq p} \omega_i\right) \wedge \alpha,$$

et applique en particulier ${}^{q}\mathrm{F}$ *dans* ${}^{p+q}\mathrm{F}$; δ *est l'application de* $\overset{p}{\bigoplus}\mathrm{F}$ *dans* F *telle que*

$$\delta((\alpha_i)_{1 \leq i \leq p}) = \sum_{1 \leq i \leq p} \omega_i \wedge \alpha_i,$$

et applique en particulier $\overset{p}{\bigoplus}{}^{q}\mathrm{F}$ *dans* ${}^{q+1}\mathrm{F}$; $d.\delta = 0$.

c. Pour tout entier k vérifiant $0 \leq k \leq n$, on définit l'application φ_k de A^k dans A^n par

$$\varphi_k(a_1, a_2, \ldots, a_k) = (a_1, \ldots, a_k, 0, \ldots, 0)$$

et l'on pose $\mathrm{A}^n_{(k)} = \varphi_k(\mathrm{A}^k)$; l'algèbre extérieure $\mathrm{E}_{(k)}$ de $\mathrm{A}^n_{(k)}$ est un facteur direct de E. Soit $\omega_{i(k)}$ la projection de ω_i dans $\mathrm{E}_{(k)}$; $d_{(k)}$ l'application de F en lui-même, telle que

$$d_{(k)}(\alpha) = \Big(\bigwedge_{1 \leq i \leq p} \omega_{i(k)}\Big) \wedge \alpha;$$

$\delta_{(k)}$ l'application de $\overset{p}{\bigoplus}\mathrm{F}$ dans F, telle que

$$\delta_{(k)}((\alpha_i)_{1 \leq i \leq p}) = \sum_{1 \leq i \leq p} \omega_{i(k-1)} \wedge \alpha_i.$$

On définit de même l'application φ^k de A^{n-k} dans A^n par

$$\varphi^k(a_1, a_2, \ldots, a_{n-k}) = (0, \ldots, 0, a_1, \ldots, a_{n-k})$$

et l'on pose

$$\mathrm{A}^{n(k)} = \varphi^k(\mathrm{A}^{n-k}), \qquad \mathrm{E}^{[k]} = \mathrm{E}_{(k-1)} \wedge \Big(\bigwedge^{n-k} \mathrm{A}^{n(k)}\Big), \qquad \mathrm{E}^{(k)} = \bigoplus_{1 \leq h \leq k} \mathrm{E}^{[h]};$$

alors, en particulier, $\mathrm{E} = \mathrm{E}^{(n)}$. On pose enfin

$$\mathrm{F}^{[k]} = \mathrm{M} \otimes \mathrm{E}^{[k]}, \qquad \mathrm{F}^{(k)} = \mathrm{M} \otimes \mathrm{F}^{(k)}, \qquad {}^{q}\mathrm{F}^{[k]} = {}^{q}\mathrm{F} \cap \mathrm{F}^{[k]}, \qquad {}^{q}\mathrm{F}^{(k)} = {}^{q}\mathrm{F} \cap \mathrm{F}^{(k)}.$$

Alors $d_{(k)}$ *applique en particulier* ${}^{n-p}\mathrm{F}^{(k)}$ *dans* ${}^{n}\mathrm{F}$, *et* $\delta_{(k)}$ *applique* $\overset{p}{\bigoplus}{}^{n-p-1}\mathrm{F}^{[k]}$ *dans* ${}^{n-p}\mathrm{F}^{[k]}$.

d. THÉORÈME. — *Pour que la suite*

$$\overset{p}{\bigoplus}\mathrm{F} \xrightarrow[\delta]{} \mathrm{F} \xrightarrow[d]{} \mathrm{F}$$

soit exacte, il suffit que la suite

$$\overset{p}{\bigoplus}{}^{n-p-1}\mathrm{F}^{[k]} \xrightarrow[\delta_{(k)}]{} {}^{n-p}\mathrm{F}^{(k)} \xrightarrow[d_{(k)}]{} {}^{n}\mathrm{F}$$

vérifie, pour tout entier k tel que $p \leq k \leq n$, *la condition suivante : la projection, sur* ${}^{n-p}\mathrm{F}^{[k]}$, *du noyau de* $d_{(k)}$, *est l'image de* $\delta_{(k)}$.

La démonstration résulte de récurrences sur les différents indices.

3. *Remarques*. — *a*. Si $p = 1$, le théorème énoncé se réduit à un théorème connu [2].

b. Une autre solution particulière du problème considéré dans cette Note est bien connue dans la théorie des variétés analytiques complexes : si φ est un courant vérifiant $d'd''\varphi = 0$, on peut l'écrire localement sous la forme $\varphi = d'\psi + d''\theta$.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) Les catégories abéliennes sont définies dans le travail de A. Grothendieck, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(2) G. de Rham, *Comment. Math. Helvet.*, 28, 1954, p. 346-351.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions pseudo-aléatoires*. Note (*) de MM. **Jean Bass** et **Paul Krée**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Nous appellerons *fonctions pseudo-aléatoires* (f. ps. a.) les fonctions $u(t)$ complexes, bornées, nulles pour $t = 0$, satisfaisant aux conditions suivantes :

a. $\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T u(t)\, dt = 0$;

b. la fonction de corrélation $\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \overline{u(t)}\, u(t+h)\, dt$ existe, est continue, et $\gamma(0) \neq 0$, $\gamma(\infty) = 0$.

Leur étude a été abordée dans deux Notes précédentes (1). Nous compléterons d'abord le lemme fondamental énoncé dans la seconde Note, puis nous l'appliquerons à la construction de nouvelles f. ps. a.

Théorème I. — *Si* $\gamma(h)$ *existe*, $\gamma(h)$ *a une moyenne* $M\gamma(h)$. *Si* $M\gamma(h) = 0$, *la moyenne de* $u(t)$ *existe et est nulle*.

La première partie résulte de l'application du théorème de Bochner à $\gamma(h)$, fonction du type positif. Si $M\gamma(h) = 0$, on voit, en introduisant des suites partielles de valeurs de T, que tous les points d'accumulation de la suite $\frac{1}{T} \int_0^T u(t)\, dt$ sont nuls.

2. Désignons par $\hat{t}$ la partie entière de t. Posons $\check{t} = t - \hat{t}$. Considérons deux f. ps. a de la forme

$$u(t) = \exp[2i\pi\varphi(\hat{t})], \qquad v(t) = \exp[2i\pi\psi(\hat{t})].$$

α et β étant deux nombres réels, nous allons montrer que, *sous certaines hypothèses assez générales, le produit* $u(t)\, v(\alpha t + \beta)$ *est une f. ps. a.*

La fonction de corrélation de $u(t)\, v(\alpha t + \beta)$ a pour expression

$$(1) \qquad \gamma(h) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \int_0^N \exp 2i\pi \left[\varphi(\widehat{t+h}) - \varphi(\hat{t}) + \psi(\widehat{\alpha t + \alpha h + \beta}) - \psi(\widehat{\alpha t + \beta})\right] dt.$$

On écrit $\int_0^N = \sum_{n=0}^{N-1} \int_n^{n+1}$. On pose $t = n + \xi$. En remarquant que, d'une

façon générale,

$$\widehat{\lambda+\mu} = \hat{\lambda} + \hat{\mu} \quad \text{ou} \quad \hat{\lambda} + \hat{\mu} + 1, \qquad \text{suivant que} \quad \check{\lambda} + \check{\mu} < 1 \quad \text{ou} \quad \check{\lambda} + \check{\mu} \geqq 1,$$

on obtient

$$\gamma(h) = \lim_{N\to\infty} \int_0^{1-h} S_0\, d\xi + \lim_{N\to\infty} \int_{1-\check{h}}^{1} S_1\, d\xi,$$

avec

$$S_\nu = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2i\pi \left[\varphi(n + \hat{h} + \nu) - \varphi(n) + \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta + \alpha h}\right) - \psi(\alpha n + \alpha\xi + \beta)\right],$$

$$(\nu = 0 \text{ ou } 1).$$

Si d'abord $h > \min(1, 1/\alpha)$, les conditions $\lim\limits_{N\to\infty} S_\nu = 0$ sont suffisantes pour que $\gamma(h) = 0$. Par une nouvelle réduction, on se ramène à la condition

$$(2) \quad \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{n} \exp 2i\pi \left[\varphi(n+k) - \varphi(n) + \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta} + l\right) - \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta}\right)\right] = 0,$$

où k et l sont deux entiers $\geqq 0$ non simultanément nuls, et où la somme est étendue aux valeurs de n appartenant à l'ensemble L tel que

$$\underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta} < 1 - \check{\alpha h},$$

ou à l'ensemble complémentaire sur $(0, 1)$.

Premier cas : α irrationnel. — On sait que la suite $x_n = \underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta}$ est uniformément dense sur l'intervalle $(0, 1)$ et sur tout intervalle intérieur à $(0, 1)$. Pour que (2) ait lieu, il suffit que la suite

$$x_n = \alpha n + \alpha\xi + \beta, \qquad y_n = \varphi(n+k) - \varphi(n) + \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta} + l\right) - \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta}\right)$$

soit uniformément dense mod 1 dans le carré $0 < x < 1$, $0 < y < 1$.

Or, si φ et ψ sont des polynomes satisfaisant aux conditions de H. Weyl [2], la limite (2) se prête aisément à une réduction par récurrence se terminant à des polynomes du premier degré. D'où le théorème suivant :

THÉORÈME II. — *Soient φ et ψ deux polynomes réels de même degré $\geqq 2$ dont les termes de plus haut degré ont respectivement pour coefficients A et B (à la limite, l'un de ces deux nombres peut être nul). Supposons qu'il n'existe pas d'entiers k_i non tous nuls tels que $k_1 A + k_2 \alpha + k_3 B \alpha = k_4$. La fonction de corrélation de $f(t) = \exp 2i\pi\left[\varphi(\hat{t}) + \psi(\widehat{\alpha t + \beta})\right]$ est nulle pour $h \geqq \min(1, 1/\alpha)$. Par suite la moyenne de $f(t)$ est nulle et $f(t)$ est une f. ps. a.*

On notera que la relation que A, B et α ne doivent pas vérifier est invariante au changement de α en $1/\alpha$, associé à la permutation de A et B.

Si $h < \min(1, 1/\alpha)$, on peut supposer $\alpha < 1$.

$$\gamma(h) = \lim_{N \to \infty} \int_0^{1-h} S_1 \, d\xi.$$

$\lim S_1$ est la proportion asymptotique de valeurs de n telles que

$$\underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta} < 1 - \alpha h.$$

Comme la suite αn est uniformément dense mod 1 sur $(0, 1)$, $S_1 = 1 - \alpha h$. On trouve ainsi

$$\gamma(h) = (1 - h)(1 - \alpha h) \qquad (\alpha \text{ irrationnel}).$$

Deuxième cas : α rationnel. — L'ensemble L des valeurs de n telles que $\underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta} < 1 - \alpha h$ est alors fini. Le théorème II reste cependant valable, à cela près que α ne figure plus dans l'énoncé. Posons $\alpha = (p/q)$, où p et q sont premiers entre eux. Pour $h < \min(1, 1/\alpha)$, on a besoin de connaître le nombre de points distincts mod 1 tels que $\underbrace{\alpha n + \lambda} < \mu < 1$. Ce nombre est égal à $\widehat{\mu q}$ ou à $\widehat{\mu q} + 1$ suivant que $\mu q < \lambda q$ ou $\mu q \geq \lambda q$.

En se limitant pour simplifier à $\beta = 0$, on en déduit facilement que, si $h < \min(1, 1/\alpha)$,

$$\gamma(h) = (1 - h)(1 - \alpha h) + \frac{1}{pq} \underbrace{p(1 - h)} [1 - \underbrace{p(1 - h)}] \qquad \left(\alpha = \frac{p}{q}\right). \tag{4}$$

$\gamma(h)$ est représenté par une ligne brisée inscrite dans la parabole $(1 - h)(1 - \alpha h)$.

Remarque 1. — Si p et q sont grands, la ligne brisée est voisine de la parabole. Si $p = q = 1$, on trouve $\gamma(h) = 1 - h$, $h \leq 1$.

Remarque 2. — Supposons qu'il existe entre A et B une relation linéaire à coefficients entiers (par exemple $B = -A$). Le théorème II reste vrai si α est irrationnel. Mais il ne l'est naturellement plus si α est rationnel (par exemple $\alpha = 1$, $\beta \neq 0$).

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) J. BASS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1217; J. BASS et J. P. BERTRANDIAS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2457.

(2) *Math. Ann.*, 77, 1916.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les vecteurs harmoniques et vecteurs de Killing dans un espace de Riemann à frontière*. Note de M. **KENTARO YANO**, présentée par M. Joseph Pérès.

Non-existence de vecteur harmonique ou de vecteur de Killing dans un espace de Riemann à frontière satisfaisant à certaines conditions. Condition nécessaire et suffisante pour qu'un vecteur soit harmonique ou de Killing dans un espace de Riemann à frontière.

On considère une sous-variété M de dimension n à frontière compacte B de dimension $n-1$ dans un espace orientable de Riemann de dimension n où le théorème de Stokes

$$(1) \qquad \int_M \nabla_\lambda u^\lambda \, d\sigma = \int_B u^\lambda N_\lambda \, d'\sigma \qquad (\varkappa, \lambda, \mu, \ldots = 1, 2, \ldots, n)$$

est valable pour n'importe quel champ de vecteur u^λ. Dans la formule (1) ∇_λ est le symbole de la différenciation covariante de Levi-Civita, N^λ la normale unitaire à B proprement choisie, $d\sigma$ l'élément de volume de M et $d'\sigma$ l'élément de surface de B.

En appliquant la formule de Stokes (1) au vecteur $v^\lambda(\nabla_\lambda v^\mu) - v^\mu(\nabla_\lambda v^\lambda)$, on obtient

$$(2) \qquad \int_M [K_{\mu\lambda} v^\mu v^\lambda + (\nabla^\mu v^\lambda)(\nabla_\lambda v_\mu) - (\nabla_\mu v^\mu)(\nabla_\lambda v^\lambda)] \, d\sigma$$
$$= \int_B [v^\lambda(\nabla_\lambda v^\mu) - v^\mu(\nabla_\lambda v^\lambda)] N_\mu \, d'\sigma,$$

où $K_{\mu\lambda}$ est le tenseur de Ricci et $\nabla^\mu = g^{\mu\lambda}\nabla_\lambda$, v^λ étant un vecteur arbitraire.

Or en supposant qu'une représentation paramétrique locale de B est $\xi^\varkappa = \xi^\varkappa(\eta^h)$ $(h, i, j, \ldots = 1, 2, \ldots, n-1)$ et en posant $B_i^\lambda = \partial\xi^\lambda/\partial\eta^i$, on peut écrire v^λ sous la forme $v^\lambda = \alpha N^\lambda + B_i^\lambda {}'v^i$ sur la frontière B. Les équations de Gauss et de Weingarten nous permettent de calculer le terme sous le signe d'intégrale dans le second membre de (2). On a ainsi

$$(3) \qquad \int_M [K_{\mu\lambda} v^\mu v^\lambda + (\nabla^\mu v^\lambda)(\nabla_\lambda v_\mu) - (\nabla_\mu v^\mu)(\nabla_\lambda v^\lambda)] \, d\sigma$$
$$= \int_B (H_{ji}\,{}'v^j\,{}'v^i + \alpha^2 H_a{}^a - 2\alpha\,{}'\nabla_j\,{}'v^j) \, d'\sigma,$$

où H_{ji} est le second tenseur fondamental de B et $H_a{}^a$ sa courbure moyenne, ${}'\nabla_j$ désignant la dérivée covariante sur B.

Si le vecteur v^λ est tangent à B, on a $\alpha = 0$ et le second membre de (3) se réduit à $\int_B H_{ji}\,{}'v^j\,{}'v^i \, d'\sigma$ et l'on peut énoncer [1] : *Si la courbure de Ricci de* M *est définie positive (négative) et la seconde forme fondamentale de* B *est non positive (non négative), il n'existe pas de vecteur harmonique (de Killing) non nul qui soit tangent à la frontière.*

Si le vecteur v^λ est normal à B, on a ${}'v^i = 0$ et le second membre de (3) se réduit à $\int_B \alpha^2 H_a{}^a \, d'\sigma$ et l'on peut énoncer [1] : *Si la courbure de Ricci de* M *est définie positive (négative) et la courbure moyenne de* B *est non positive (non négative) il n'existe pas de vecteur harmonique (de Killing) non nul qui soit normal à la frontière.*

En combinant la formule (2) et la formule

$$(4)\qquad \int_{M} g^{\mu\lambda}\nabla_{\mu}\nabla_{\lambda}(v^{\varkappa}v_{\varkappa})\,d\sigma = \int_{B}[\nabla_{\lambda}(v^{\varkappa}v_{\varkappa})N^{\lambda}]\,d'\sigma,$$

on peut obtenir les formules suivantes :

$$(5)\qquad \int_{M}[(g^{\mu\lambda}\nabla_{\mu}\nabla_{\lambda}v^{\varkappa} - K_{\lambda}{}^{\varkappa}v^{\lambda})v_{\varkappa} + 2(\nabla^{[\mu}v^{\lambda]})(\nabla_{[\mu}v_{\lambda]}) + (\nabla_{\mu}v^{\mu})(\nabla_{\lambda}v^{\lambda})]\,d\sigma$$
$$= \int_{B}[\alpha(\nabla_{\lambda}v^{\lambda}) - 2(\nabla_{[\mu}v_{\lambda]})v^{\mu}N^{\lambda})]\,d'\sigma,$$

$$(6)\qquad \int_{M}[(g^{\mu\lambda}\nabla_{\mu}\nabla_{\lambda}v^{\varkappa} + K_{\lambda}{}^{\varkappa}v^{\lambda})v^{\varkappa} + 2(\nabla^{(\mu}v^{\lambda)})(\nabla_{(\mu}v_{\lambda)}) - (\nabla_{\mu}v^{\mu})(\nabla_{\lambda}v^{\lambda})]\,d\sigma$$
$$= \int_{B}[-\alpha(\nabla_{\lambda}v^{\lambda}) + 2(\nabla_{(\mu}v_{\lambda)})v^{\mu}N^{\lambda}]\,d'\sigma,$$

où

$$2\nabla_{[\mu}v_{\lambda]} = \nabla_{\mu}v_{\lambda} - \nabla_{\lambda}v_{\mu} \qquad \text{et} \qquad 2\nabla_{(\mu}v_{\lambda)} = \nabla_{\mu}v_{\lambda} + \nabla_{\lambda}v_{\mu}.$$

Donc on peut énoncer :

Pour que $v^{\varkappa}$ soit un vecteur harmonique (de Killing), il faut et il suffit qu'on ait

$$(7)\qquad g^{\mu\lambda}\nabla_{\mu}\nabla_{\lambda}v^{\varkappa} - K_{\lambda}{}^{\varkappa}v^{\lambda} = 0 \qquad (g^{\mu\lambda}\nabla_{\mu}\nabla_{\lambda}v^{\varkappa} + K_{\lambda}{}^{\varkappa}v^{\lambda} = 0,\ \nabla_{\lambda}v^{\lambda} = 0) \qquad \text{dans M}$$

et

$$(8)\qquad \alpha(\nabla_{\lambda}v^{\lambda}) - 2(\nabla_{[\mu}v_{\lambda]})v^{\mu}N^{\lambda} = 0 \quad [(\nabla_{(\mu}v_{\lambda)})v^{\mu}N^{\lambda} = 0] \quad \text{sur B}.$$

Ce résultat est un peu plus général que celui indiqué dans notre Note précédente [1].

[1] K. Yano, à paraître dans les *Annals of Mathematics*.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur la synchronisation des systèmes oscillants. Solutions voisines de points singuliers.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie

On généralise dans cette Note le résultat obtenu antérieurement sur les systèmes subissant des perturbations périodiques [1].

Dans ses études sur la synchronisation des systèmes oscillants non linéaires, Haag [2] a montré que si un système d'équations différentielles

$$(\mathrm{I})\qquad \frac{dz_i}{dt} = f_i(z_k, t) \qquad (i, k = 1, \ldots, n)$$

admet une solution $z(t)$ de période T, le système d'équations

$$(\mathrm{II})\qquad \frac{dz_i}{dt} = f_i(z_k, t) + \lambda g_i(z_k, t),$$

où les $g_i(z_k, t)$ sont périodiques par rapport à t de période T, admet pour $|\lambda|$ petit une solution de période T pourvu que les g_i vérifient certaine relation (R).

Nous allons voir qu'on peut ajouter à ces solutions d'autres voisines de certaines valeurs singulières des fonctions $f(z_i)$ pour lesquelles en général aucune condition (R) n'est alors imposée aux fonctions g_i.

Supposons que les $f_i(z_k, t)$ vérifient les hypothèses suivantes :

$$f_i(0, t) = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

D(R) étant le domaine $|z| \leq R$ avec $|z| = \sqrt{\Sigma z_i^2}$, M étant le point de coordonnées z_i; pour $M \in D(R)$ les f_i admettent des dérivées partielles premières et secondes par rapport aux z_i; ces dérivées et les fonctions z_i sont continues par rapport aux z_i et à t, on peut écrire (II) sous la forme

$$\text{(III)} \qquad \frac{dz_i}{dt} + \Sigma_k p_{ik} z_k = \Phi_i(z_k, t) + \lambda g_i(z_k, t) = \Psi_i(z_k, t),$$

avec, si $M \in D(R)$, $M' \in D(R)$:

$$\text{(4)} \qquad \left\{ \begin{array}{ll} & |\Phi_i(z_k, t) - \Phi_i(z'_k, t)| < KR\Sigma_k |z_k - z'_k|, \\ \Phi_i(0, t) = 0, & |g_i(z_k, t) - g_i(z'_k, t)| < K' \Sigma_k |z_k - z'_k|, \end{array} \right.$$

K, K′ sont des constantes positives.

On suppose essentiellement $\Sigma_i |g_i(0, t)| > 0$.

On définit alors une récurrence de fonctions périodiques de période T, $z_{i,n-1}$, $z_{i,n}$, avec

$$\text{(V)} \qquad \frac{dz_{i,n}}{dt} + \Sigma_k p_{ik} z_{k,n} = \Phi_i(z_{k,n-1}, t) + \lambda g_i(z_{k,n-1}, t).$$

Soit y_i^j le système des n^2 solutions canoniques des équations (III) sans second membre $[y_i^j(T) = S_j y_i^j(0)]$. Supposons tous les S_j distincts et différents de 1 ; en posant avec Haag,

$$A_j(t, f) = \sum_{k=1}^{k=n} \int_0^t H_k^j(t') f_k(t')\, dt', \qquad \text{avec} \quad H_k^j(t) = \frac{I_k^j(t)}{H(t)},$$

où $I_k^j(t)$ est le mineur de $y_k^j(t)$ dans le déterminant des $y_i^j(t)$, on a alors

$$\text{(V)} \qquad z_{i,n} = \Sigma_j' y_i^j \left(A_j(t, \Psi) + \frac{S_j}{1 - S_j} A_j(T, \Psi) \right).$$

Si l'on a pour $0 \leq t \leq T$, $|y_i^j(t)| \leq M$, $|H_i^j(t)| \leq M'$:

$$|g_i(0, t)| \leq m \qquad \text{et} \qquad \left| \frac{S_j}{1 - S_j} \right| \leq \mu.$$

Pour $M_{n-1}(z_{i,n-1}(t)) \in D(R)$, compte tenu des inégalités (IV), on a

$$|z_{i,n}| \leq n^2 \sqrt{n}\, MM'T \left(KR^2 \sqrt{n} + |\lambda| \left(m + K'R\sqrt{n} \right) \right) (1 + \mu),$$
$$\Sigma |z_{i,n+1} - z_{i,n}| \leq n^3 MM'T (KR + |\lambda| K')(1 + \mu) \Sigma |z_{i,n} - z_{i,n-1}|.$$

Il en résulte que, pourvu que $|\lambda|$ soit suffisamment petit, on peut choisir R de telle manière que si $M_n \in D(R)$, $M_{n+1} \in D(R)$ et que les $z_{i,n}$ convergent vers des fonctions limites $z_i(t, \lambda)$ périodiques de période T, solutions de (III), on prendra $z_{i0}(t) = 0$. On constate que $|z(t, \lambda)|$ tend uniformément vers zéro avec λ.

Examinons maintenant le cas où un S, soit S_1 est égal à 1, la solution périodique satisfait à

$$z_i = y_i^1(\Lambda_1(t, \Psi) + a_1) + \sum_{j=2}^{j=n} y_i^j \left(\Lambda_j(t, \Psi) + \frac{S_j}{1 - S_j} \Lambda_j(T, \Psi) \right)$$

avec $A_1(T, \Psi) = 0$ qui détermine la constante a_1.

On suppose que pour $|\lambda| < \lambda_0$, $M(z_i(t, \lambda)) \in D(R)$, $z_1(t, \lambda)$ et $a_1(\lambda)$ sont continues soit $z(t, 0)$ et $a_1(0)$ les limites pour $\lambda = 0$. On a alors les deux cas suivants :

1° $z(t, 0)$ n'est pas nul. On a alors les deux conditions de Haag à vérifier : condition (R) pour g :

$$A_1(T, g(z(t, 0))) = 0 \qquad \text{et} \qquad A_1(T, \Phi(z(t, 0))) = 0.$$

2° $z(t, 0) = 0$, $a_1(0)$ est alors nul. On a alors la condition unique

$$A_1(T, g(0, t)) = 0.$$

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) R. Faure, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1293 ; 246, 1958, p. 2447.

(2) Haag, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 65, 1948, p. 299-334.

HYDRAULIQUE. — *De l'influence des formes de l'insertion sur la stabilité des cheminées d'équilibre*. Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le calcul des chambres d'équilibre à étranglement, la loi discontinue de la perte de charge due à la forme de l'insertion constitue une difficulté, pour l'établissement des conditions de stabilité. Les méthodes de l'Analyse topologique, particulièrement applicables aux systèmes non linéaires, donc discontinus, permettent la résolution de ce problème. On montre, et cela en accord avec les résultats de travaux récents (1), qu'il existe une fonction R(V) *continue*, à pente négative pour V = 0, déterminant une section critique supérieure à celle de Thoma.

1. *Considérations générales*. — Les systèmes hydrauliques comportant une chambre d'équilibre à étranglement sont tributaires d'un système d'équations différentielles tel que

(1)
$$\frac{dx}{yP} = \frac{dy}{Q} = \frac{dt}{P},$$

où P et Q sont des polynomes en x, y dont les paramètres peuvent être discontinus. Un tel système présente en général plusieurs points singuliers ; mais, propriété intéressante, l'un d'eux est toujours *isolé* : c'est celui qui fixe le niveau dans la cheminée en régime permanent. Les conditions de stabilité en ce point (propriété locale) sont celles du système linéarisé, d'après le théorème général de Liapounoff ([2]), et sont connues sous le nom de « conditions de Routh-Hurwitz » qui s'écrivent

$$(2) \qquad \xi, \eta > 0, \qquad 4\eta - \xi^2 > 0,$$

si l'équation caractéristique de (1) est elle-même

$$(3) \qquad S^2 + \xi S + \eta = 0.$$

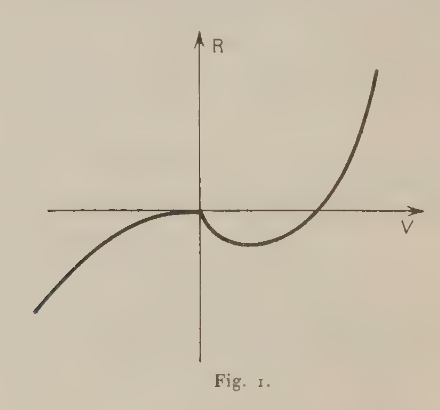


Fig. 1.

Topologiquement, le point singulier doit être un *foyer stable*.

Que deviennent ces conditions lorsqu'il y a discontinuité pour l'un des paramètres ?

D'après A. Gardel ([3]), la loi de perte de charge au droit de l'insertion est de la forme (*fig.* 1) :

$$R_- = -R'_0 V^2 + \ldots \qquad \text{pour} \quad V < 0,$$
$$R_+ = \quad R'_1 V + \ldots \qquad \text{pour} \quad V > 0.$$

Cette discontinuité ne modifie pas le niveau d'équilibre dans la cheminée, mais agit sur la stabilité, en ce sens que le *spectre* du système dans le plan caractéristique $\xi\eta$ se trouve dédoublé ([4]) : toute forme A devient A_- dans le demi-plan $y < 0$ et A_+ dans le demi-plan $y > 0$; les courbes intégrales de (I) subissent une *réfraction* à la traversée de l'axe $x'x$, mais restent continues (cet axe est une isocline à pente infinie). D'après la théorie de H. Poincaré sur les *conséquents* ([5]), la stabilité a lieu si

$$|MA'| < |MA| \qquad (A' = \text{conséquent de A}) \quad (\textit{fig. } 2).$$

La condition complémentaire de stabilité s'écrit ainsi :

$$(4) \qquad \left(\frac{\eta_+}{\eta_-}\right) > \left(\frac{\xi_+}{\xi_-}\right)^2.$$

Résultat. — Le spectre dédoublé du système discontinu est situé sur une même parabole du faisceau

$$\eta + \lambda\xi^2 = 0.$$

2. *Application.* — Considérons par exemple un système envisagé dans une de nos précédentes Notes ([6]) :

$$P = (x + ry)^2 - \omega_0 x_0 r,$$
$$Q = \omega_0 x_0 y - p_0[\omega_0 x_0 + y(x + ry)]^2 - \omega_0^2 (x + ry)^2 (x - x_0 - p_0 + ry).$$

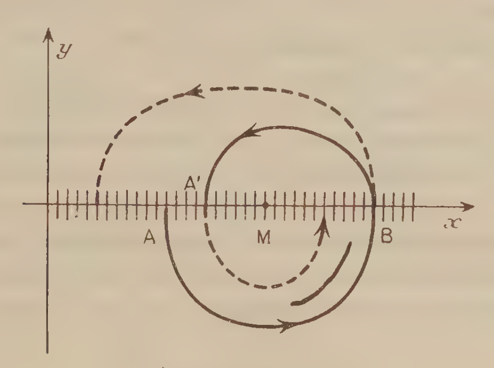


Fig. 2.

Le spectre dédoublé du système a pour coordonnées caractéristiques :

$$\xi_+ = -\omega_0 x_0[1 - 2p_0 x_0 + \omega_0 r(2p_0 - x_0)], \qquad \xi_- = (\xi_+)_{r=0},$$
$$\eta_+ = \omega_0^2 x_0^2 (\omega_0 r - x_0)(2p_0 - x_0), \qquad \eta_- = (\xi_+)_{r=0}.$$

La relation (4) s'écrit

$$\frac{1 - 2p_0 x_0}{x_0 - 2p_0} = x_0\left[1 - \sqrt{1 - \frac{\omega_0 r}{x_0}}\right].$$

Et comme en général

$$\frac{\omega_0 r}{x_0} \ll 1.$$

La condition définitive de stabilité est

$$\frac{1 - 2p_0 x_0}{x_0 - 2p_0} = \frac{\omega_0 r}{2}.$$

Tout se passe comme s'il y avait une loi unique de la forme

$$R = \frac{R'_1}{2} V + \ldots.$$

En d'autres termes, il existe une fonction *continue* R(V) permettant de déterminer la section critique cherchée.

(*) Séance du 29 septembre 1958.
(1) D. Gaden, Communication personnelle.
(2) A. M. Liapounoff, *Problème général de la stabilité du mouvement*, Princeton University Press, 1947.
(3) A. Gardel, *Chambres d'équilibre*, Lausanne, 1956, p. 87 et suiv.
(4) L. Sideriades, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 25S-30S.
(5) H. Poincaré, *J. Math. pures et appl.*, 3e série, 7 et 8.
(6) L. Sideriades, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 279.

RELATIVITÉ. — *L'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin*. Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous avons fait observer (1) que l'apparition d'une impulsion-énergie oblique sur la quadrivitesse (donc, dans l'espace ordinaire, d'une impulsion oblique sur la vitesse) corollaire de celle du spin, établie autrefois par plusieurs auteurs (2), (3), (4) et aujourd'hui admise, semble pouvoir être étudiée expérimentalement, et, si elle existe, entraîner l'existence corollaire d'un « effet gravitationnel de spin ». Reprenons notre argumentation (1) dans un ordre plus logique et en la complétant.

2. La relation

$$2T^{\overset{ij}{\vee}} \equiv T^{ij} - T^{ji} = \partial_k \sigma^{\overset{ijk}{\vee}} \tag{1}$$

établie indépendamment par nous-même (3) puis par J. Weyssenhoff (4) (T^{ij}, tenseur inertial; $\sigma^{\overset{ijk}{\vee}}$, densité de spin), ou encore, dans l'hypothèse (vérifiée en théorie de Dirac) de l'antisymétrie complète du tenseur σ^{ijl} (dont σ^l désigne alors le quadrivecteur dual)

$$2T^{\overset{ij}{\vee}} = \frac{ic}{2}\varepsilon^{ijkl}[\partial_k \sigma_l - \partial_l \sigma_k], \tag{2}$$

entraîne la conséquence que l'impulsion-énergie physique

$$P^i = \iiint_{\mathcal{S}} T^{ij}\,\delta u_j \tag{3}$$

diffère de l'impulsion-énergie longitudinale

$$L^i = \iiint_{\mathcal{S}} T^{ji}\,\delta u_j \tag{4}$$

par une impulsion-énergie transversale

$$T^i = 2\iiint_{\mathcal{S}} T^{\overset{ij}{\vee}}\,\delta u_j = -\iint \sigma_j [dx^i\,dx^j] \tag{5}$$

[$\mathcal{E}$, hypersurface arbitraire du genre espace, δu_i, quadrivecteur élément de volume sur $\mathcal{E}$ ([5])]; ceci se voit aisément sur le schéma « matière pure douée de spin » tel que

(6) $$T^{ij} = \rho U^i V^j, \qquad U_i V^i = V_i V^i = -c^2,$$

(V^i, quadrivitesse; U^i, vecteur directeur de l'impulsion-énergie).

Si ces formules (aujourd'hui admises) doivent être prises au sérieux, un morceau de matière acquérant une densité de spin doit subir un effet de recul donné par la formule (5), dont l'expression vectorielle ordinaire est

(7) $$\mathbf{T} = \iiint \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\,\delta u = -\iint \boldsymbol{\sigma} \wedge \boldsymbol{\delta}\mathbf{s}, \qquad T_4 = 0.$$

Nous avons fait observer ([1]) que, le ferromagnétisme étant dû au spin de l'électron et impliquant l'existence macroscopique d'une densité de spin, permettrait en principe de vérifier cet « effet inertial de spin ».

3. Mais alors, en vertu du principe de la conservation de l'impulsion, une impulsion compensatrice doit apparaître dans le reste de l'univers et, cela, en vertu d'une loi « universelle » au sens de l'inertique-gravifique. Un raisonnement heuristique dans le cadre euclidien et newtonien, sous les hypothèses d'une extension finie de la matière et d'une transmission instantanée de l'interaction, nous a conduits ([1]) à postuler que l'acquisition d'une densité de spin par un morceau de matière induit dans le reste de l'univers un champ universel de vitesses tel que

(8) $$c\,\Delta\,\boldsymbol{\beta} = \alpha\chi\,\mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}$$

(χ, constante de la gravitation d'Einstein; α, constante numérique provisoirement indéterminée).

4. *Expressions covariantes minkowskiennes de ces hypothèses* : 1° *Loi de génération du « champ gravitationnel de spin »*

(9) $$c^2 \square\, \overset{\vee}{G}{}^{ij} = \frac{ic}{2}\alpha\chi\varepsilon^{ijkl}[\partial_k\sigma_l - \partial_l\sigma_k] = 2\alpha\chi\,\overset{\vee}{T}{}^{ij};$$

2° *Loi du mouvement d'une masse ponctuelle d'épreuve sans spin* (τ, *temps propre de la particule*)

(10) $$\frac{d}{d\tau}V^i = -\left(\frac{d}{d\tau}\overset{\vee}{G}{}^{ij}\right)V_j.$$

5. D. W. Sciama ([6]), retrouvant pour sa part le contenu du paragraphe 1, établit une théorie de l'effet gravitationnel de spin en termes de géométrie à connexion affine. L'une de ses conclusions est qu'une masse ponctuelle d'épreuve plongée dans le champ d'une masse grave douée de spin décrit une géodésique de l'espace-temps riemannien physique. Ce résultat, qui semble incompatible avec celui du précédent paragraphe 4, n'est peut-être pas sans

appel, en raison du très large arbitraire existant dans la définition de l'espace-temps physique associé à une connexion affine. Nous verrions volontiers dans les formules (9) et (10) les expressions quasi minkowskiennes de l'équation d'Einstein généralisée au cas asymétrique [donnée par Sciama ([6])] et de la loi suivant laquelle une trajectoire d'épreuve s'écarte d'une géodésique de l'espace-temps physique sous l'influence d'un champ gravitationnel de spin ([7]).

6. Sciama ([6]) comme nous ([3]) pense que la théorie physique du spin est de nature à remettre en question le principe même de la théorie unitaire de la gravitation et de l'électromagnétisme. Un autre argument de même sens est que l'électromagnétisme n'est qu'un cas *très particulier* de la théorie quantique des champs.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 237 et 516.

([2]) A. Proca, *Ann. Phys.*, 20, 1933, p. 415-418.

([3]) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 428 et 499; 214, 1942, p. 904; 225, 1947, p. 523; *J. de Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 85-176; *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, 1949, p. 112-125.

([4]) J. Weyssenhoff, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 7-45.

([5]) Nous revenons ici aux notations $\mathcal{E}$ et δu_i de nos anciens travaux ([3]), délaissant celles σ et $\delta\sigma_i$ dues à Schwinger, en raison du risque d'ambiguïté avec σ_i densité de spin.

([6]) D. W. Sciama, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 72-80.

([7]) Nous désavouons ici les considérations de géométrie à connexion affine que nous avions avancées ([1]).

RELATIVITÉ. — *Sur la radiation gravitationnelle.* Note de M. **Louis Bel**, transmise par M. Georges Darmois.

Nous définissons un tenseur $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}$, un scalaire $V(\vec{u})$ et un vecteur $\vec{P}(\vec{u})$ et nous montrons qu'ils jouent un rôle analogue à celui que jouent le tenseur de Maxwell, la densité d'énergie et le vecteur de Poynting dans l'étude de la radiation électromagnétique. Nous proposons une définition d'état de radiation gravitationnelle.

1. Soient V_4 la variété espace-temps de la Relativité générale, $ds^2 = g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta$ ([1]) la métrique (hyperbolique normale), $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure. Considérons le tenseur

$$M_{\beta\gamma,\mu\nu} = R^{\alpha}{}_{\beta,}{}^{\lambda}{}_{\mu}R_{\alpha\gamma,\lambda\nu} + R^{\alpha}{}_{\beta,}{}^{\lambda}{}_{\nu}R_{\alpha\gamma,\lambda\mu} \tag{1}$$

$(M_{\beta\gamma,\mu\nu} = M_{\gamma\beta,\mu\nu} = M_{\beta\gamma,\nu\mu} = M_{\mu\nu,\beta\gamma})$. Nous supposons que les équations $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ ($\lambda = \text{Cte}$, $R_{\alpha\beta} = g^{\mu\nu}R_{\alpha\mu,\beta\nu}$) sont satisfaites. Ainsi

$$\nabla_\beta R^{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0 \tag{2a}$$

$$R^{\alpha\beta,\lambda}{}_{\mu}R_{\alpha\beta,\lambda\nu} = 2Ag_{\mu\nu} \quad ([2]) \quad \left(A = \frac{1}{8}R^{\alpha\beta,\lambda\mu}R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\right). \tag{2b}$$

D'après (1) et (2a) il vient

$$\nabla_\beta M^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = R^{\alpha\beta,\lambda}{}_\mu \nabla_\beta R_{\alpha\gamma,\lambda\nu} + R^{\alpha\beta,\lambda}{}_\nu \nabla_\beta R_{\alpha\gamma,\lambda\mu}.$$

Soit, compte tenu de l'antisymétrie par rapport à α et β, des identités de Bianchi ($\nabla_\beta R_{\alpha\gamma,\lambda\nu} + \nabla_\alpha R_{\gamma\beta,\lambda\nu} + \nabla_\gamma R_{\beta\alpha,\lambda\nu} = 0$) et de (2b) :

(3) $$\nabla_\beta M^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = g_{\mu\nu}\,\partial_\gamma A \qquad \left(\partial_\gamma \equiv \frac{\partial}{\partial x^\gamma}\right).$$

2. Considérons, maintenant, le tenseur

$$T_{\beta\gamma,\mu\nu} = g_{\beta\gamma} g_{\mu\nu} A - M_{\beta\gamma,\mu\nu}.$$

Nous trouvons d'après (3) :

(4) $$\nabla_\beta T^\beta{}_{\lambda,\mu\nu} = 0.$$

Soit $(\vec{e}_{(\alpha)})$ un repère orthonormé $(\vec{e}_0^{\,2} = 1)$. Si (H_{IJ}) [3] est la matrice des composantes de $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ pour ce repère, les sous-matrices (X_{ij}), (Y_{ij}), (Z_{ij}) telles que

$$(H_{IJ}) = \begin{pmatrix} X & Z \\ Z' & X \end{pmatrix} \qquad (Z',\ \text{transposée de } Z)$$

sont les matrices des composantes d'espace de trois tenseurs associés à $\vec{e}_{(0)}$ [4]. Les équations $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ entraînent $X = -Y$, $Z = Z'$. Le scalaire A devient

$$A = X_{ij} X^{ij} - Z_{ij} Z^{ij}.$$

Ainsi

(5) $$T_{00,00} = - X_{ij} X^{ij} - Z_{ij} Z^{ij} = -2V,$$

où V est un scalaire associé à $\vec{e}_{(0)}$ qui jouit de la propriété d'être positif ou nul et ceci seulement si $R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$ [4].

3. Supposons qu'on peut trouver au voisinage U d'un point x de V_4 un système de coordonnées tel que

$$ds^2 = (dx^0) + g_{ij}\,dx^i\,dx^j, \qquad 0 < |\partial_t g_{ij}| < \varepsilon_{ij} \qquad (x^0 = ct,\ \varepsilon_{ij}\ \text{donnés}).$$

Soit W_3 une section d'espace supposée munie de la métrique $\hat{ds}^2 = \hat{g}_{ij}\,dx^i\,dx^j$ $(\hat{g}_{ij} = g_{ij})$. De la relation $\nabla_\alpha T^\alpha{}_{0,00} = 0$, il vient

(6a) $$\partial_t V = \frac{c}{2}\hat{\nabla}_i P^i + [g^{ik}\partial_t g_{ik} T^0{}_{0,00} - g^{jk}\partial_t g_{ik}(T^i{}_{j,00} + 2T^i{}_{0,j0})],$$

où $P^i \equiv T^i{}_{0,00}$. Si l'on suppose que les ε_{ij} sont suffisamment petits pour que le crochet soit négligeable en face du premier terme, on a, à cette approximation

(6b) $$\partial_t V = \frac{c}{2}\hat{\nabla}_i P^i$$

et en intégrant sur un volume C de W,

$$(7)\qquad \partial_t \int_C V\sqrt{|\hat g|}\, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 = \frac{c}{2}\int_{\partial C} P_{ij}\, dx^i \wedge dx^j \qquad \left(P_{ij} = \frac{1}{2}\hat\eta_{ijk}P^k\right);$$

$\hat\eta_{ijk}$ est la forme élément de volume dans W_3. Les résultats (4), (5), (6) et (7) nous montrent que *le tenseur* $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}$, *le scalaire* V *et le vecteur* $\vec P$ *jouent le rôle que jouent le tenseur de Maxwell, la densité d'énergie et le vecteur de Poynting* dans l'étude de la radiation électromagnétique.

4. Le vecteur $\vec P$, que nous venons de définir, et le scalaire V sont associés à une direction de temps. Soit, en général, $\vec u$ cette direction. Il est facile de vérifier que

$$P_i(\vec u) = [illegible] \qquad V(\vec u) = [illegible].$$

Si $\vec P(\vec u) = 0$,

$$T_{\beta\gamma,\varrho\lambda}\, u^\beta u^\gamma u^\varrho = -2V u_\lambda.$$

Nous montrons aussi que ceci entraîne que les matrices X et Z associées à $\vec u$ sont simultanément diagonalisables.

5. Toujours par analogie avec l'électromagnétisme nous proposons de dire *qu'il y a au voisinage* [illegible] *de* x *un état de radiation gravitationnelle si quel que soit* $\vec u$ ($\vec u^2 = 1$) *en* x, $\vec P(\vec u)$ *est différent de zéro*. Supposons que $\lambda = 0$. Du paragraphe 4 il résulte que les cas 2 et 3 signalés par Petrov (5), caractérisent un tel état de radiation. Est particulièrement intéressant le cas où il existe un vecteur isotrope l^α tel que (6) :

$$l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0, \qquad l_\alpha R_{\beta\gamma,\lambda\mu} + l_\beta R_{\gamma\alpha,\lambda\mu} + l_\gamma R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0 \qquad (R_{\alpha\beta} = 0).$$

(Cas particulier du cas 2 de Petrov). Dans ce cas on a

$$[illegible]$$

ce qui justifie de dire qu'il s'agit d'un cas « pur ».

(1) [illegible]

(2) Lanczos, *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 842.

(3) La correspondance entre indices α et I se fait conformément à la substitution

$$\begin{pmatrix} 23 & 31 & 12 & 10 & 20 & 30 \\ [illegible] & [illegible] & [illegible] & [illegible] & [illegible] & [illegible] \end{pmatrix}.$$

(4) Bel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3015.

(5) Petrov, *Sc. Not. Kazan. St. Univ.*, 114, 1954, p. 55, *voir* aussi, Pirani, *Phys. Rev.*, 105, n° 3, 1957, p. 1089-1099.

(6) Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Stabilité et isochronisme dans les cyclotrons à champ étoilé.* Note de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par champ (magnétique) étoilé d'un accélérateur circulaire nous entendons tout champ qui possède, autour de l'axe de l'aimant, une symétrie de répétition, c'est-à-dire une période $2\pi/N$ en l'azimuth, sans être de révolution.

Pour un tel champ, on peut trouver un critère général de la stabilité des petits mouvements autour des trajectoires d'équilibre (trajectoires fermées afférentes aux différentes vitesses v) si l'on use des deux moyens suivants :

a. le plan médian est rapporté à un système de coordonnées curvilignes orthogonales (ν, σ), la famille $\nu = \mathrm{C^{te}}$ étant celle des trajectoires d'équilibre, la famille $\sigma = \mathrm{C^{te}}$ celle de leurs trajectoires orthogonales (« rayons »). Le réseau ainsi tracé est défini par la métrique généralisée $dS^2 = E^2\, d\nu^2 + G^2\, d\sigma^2$; cette métrique est soumise à une condition euclidienne qu'on peut écrire, en termes de géométrie :

$$\text{(E)} \qquad \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{d\rho}{dn} - 1\right) = \frac{1}{a^2}\left(\frac{da}{ds} + 1\right),$$

s étant l'abscisse curviligne, ρ le rayon de courbure sur la trajectoire d'équilibre, n et a les éléments correspondants sur un rayon ;

b. on introduit le paramètre k, incrément logarithmique de la quantité de mouvement relativiste mv (mv est fonction de ν seulement) :

$$k = \frac{1}{mv}\frac{d(mv)}{d\nu} = \frac{1}{1-\beta^2}\frac{1}{v}\frac{dv}{d\nu}.$$

Cette prise du problème fait des équations (linéaires) des petits mouvements horizontaux et verticaux des équations de Sturm-Liouville, dont les méthodes de Sturm permettent de dégager aisément les critères de stabilité.

Les résultats de l'étude sont les suivants :

1° La stabilité est caractérisée par la double condition

$$k_1 \leq 0 < k < k_2,$$

l'inégalité de gauche répondant de la stabilité horizontale, celle de droite de la stabilité verticale ;

2° On peut obtenir des limites inférieures utilisables de k_2, dont une des plus intéressantes est donnée par

$$(1) \qquad k_2 \oint \frac{1}{E}\frac{ds}{\rho} = \oint \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{a^2}\right) ds \qquad \text{ou aussi} \qquad = \oint \frac{d\rho}{dn}\frac{ds}{\rho^2},$$

le signe $\oint$ désignant l'intégrale sur un tour complet de trajectoire.

3° On peut définir un facteur de convergence forte comme le rapport k_2/k'_2

du k_2 d'une trajectoire d'équilibre donnée au k'_2 d'une trajectoire circulaire de même périmètre l appartenant à un réseau de trajectoires circulaires. Ce facteur est

$$\frac{k_2}{k'_2} = \frac{l \oint \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{a^2}\right) ds}{\frac{dl}{d\nu} \oint \frac{1}{E} \frac{ds}{\rho}}.$$

Une application immédiate à un rayon de courbure ρ développable en série de Fourier fait comprendre pourquoi le champ étoilé donne un facteur de convergence forte supérieur à 1.

4° On définit de même un facteur de compatibilité entre l'isochronisme et la stabilité. En prenant $\delta l/l = \delta v/v$ et en y joignant l'équation $k = k_2/p\ (p < 1)$ de la stabilité on obtient

$$\frac{p}{1-\beta^2} = \frac{k_2}{k'_2}.$$

Pour que la compatibilité existe (avec $p > 1$ pour la stabilité et avec $\beta \neq 0$) il faut que le facteur de convergence forte soit supérieur à 1. En d'autres termes compatibilité et convergence forte peuvent être caractérisées par le même nombre.

5° Des expressions telles que (1) permettent de reconnaître l'influence du nombre N des secteurs de périodicité du champ étoilé. Schématiquement N agit par l'intermédiaire de E et a, mais non de ρ; mais la question est en réalité rendue plus complexe par le fait de la condition euclidienne (E).

6° Des expressions telles que (1) permettent également de donner une explication simple de l'effet connu sous le nom « d'effet de bord ». Mais il faut à ce propos remarquer qu'on ne peut en réalité localiser aucun effet, la stabilité étant une résultante globale fournie par une intégrale.

La méthode décrite aux paragraphes *a* et *b* semble pouvoir s'appliquer à l'étude du couplage des oscillations et au calcul des marges de construction.

Enfin les résultats énoncés ci-dessus fournissent une marche rationnelle pour le projet d'un cyclotron à champ étoilé. Les résultats concernant la stabilité et la convergence forte s'appliquent également aux synchrotrons.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'introduction des opérateurs habillés en théorie quantique des champs.* Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Avec certaines hypothèses sur les spectres des hamiltoniens, sont construits les vecteurs représentant les particules physiques. On en déduit une définition des élements de matrice de la matrice S ne faisant plus intervenir que les opérateurs de création et d'annihilation des particules physiques.

Considérons un système quantique décrit par l'hamiltonien :

$$(1) \qquad \mathcal{H} = H_0 + H$$

où H_0 est l'hamiltonien libre, H l'interaction. S'il y a lieu d'effectuer des renormalisations de masse, nous inclurons les contre-termes dans H. Nous supposerons enfin que le spectre de H_0 est continu, ainsi que celui de $\mathcal{H}$ (absence d'états liés).

Soient $|i>$ les vecteurs propres de H_0 avec :

$$H_0 |i> = E_i |i>.$$

Il résulte de la convention faite sur les renormalisations de masse que les E_i sont les valeurs observables de l'énergie.

Étudions les vecteurs :

$$(2) \qquad \psi_i(t) = \exp(-iH_0 t)\, U(t, -\infty)\,|i>$$

où $U(t, -\infty)$ est l'opérateur d'évolution en représentation d'interaction tel que $U(-\infty, -\infty) = 1$.

D'une part :

$$(3) \qquad i\frac{d}{dt}\psi_i(t) = \mathcal{H}\psi_i(t).$$

D'autre part en utilisant la méthode de perturbation :

$$(4) \quad \psi_i(t) = \sum_n (-i)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp[iH_0(t-t_1)]\, H \exp[iH_0(t_2-t_1)] \ldots \times \exp[iH_0(t_n - t_{n-1})\, H \exp(-it_n E_i)\,|i>.$$

En effectuant dans le terme général du second membre le changement de variables suivant :

$$u_n = t_n - t_{n-1}, \qquad u_{n-1} = t_{n-1} - t_{n-2}, \; \ldots, \; u_1 = t - t_1$$

(4) s'écrit :

$$(5) \qquad \psi_i(t) = \exp(-iE_i t)\,|i \gg$$

$$(6) \quad |i\gg = \sum_n (-i)^n \int_{-\infty}^{0} du_1 \ldots \int_{-\infty}^{0} du_n \exp[iu_1(H_0 - E_i)]\, H \exp[iu_2(H_0 - E_i)]\, H \ldots \times \exp[iu_n(H_0 - E_i)]\, H\,|i> = U(0, -\infty)\,|i>.$$

Comme nous avons convenu d'inclure dans H les renormalisations de masse, si nécessaire, chacun des termes de (6) a un sens défini, en supposant tout au moins qu'aucune difficulté n'est soulevée par les intégrations sur les états intermédiaires.

Nous voyons alors par (3) que $|i\gg$ est vecteur propre de l'hamiltonien total, la valeur propre étant l'énergie observable E_i. Calculons par ailleurs, le

vecteur initial (ingoing) d'énergie E_i. Il est défini par

$$|i>_{in} = \lim_{t \to -\infty} \exp(-itE_i)\exp(it\mathcal{H})\,|i> = \sum_j \exp(it(E_j - E_i))\,|j\gg \ll j|\,i>$$

car $U(o, -\infty)$ est unitaire, étant donné l'absence d'états liés pour $\mathcal{H}$ et donc les $|i\gg$ forment une base complète.

Par application de (6) et de la relation

$$\exp[-it(E_i - E_j)]\int_{-\infty}^{t} du \exp[-iu(E_i - E_j)] = \int_{-\infty}^{0} du \exp[-iu(E_i - E_j)]$$

il vient

(7) $$|i>_{in} = |i\gg.$$

Les $|i\gg$ représentent donc les particules physiques ([2]) (particules habillées). La définition des vecteurs finaux (outgoing) se fait sans difficulté suivant les mêmes lignes et l'on retrouve la définition de la matrice S donnée par Möller ([4]), en notant que la matrice d'onde est ici $U(o, -\infty)$.

Si, comme il est habituel en théorie des champs, une particule d'espèce i, de moment $\vec{k}$, est engendrée par l'action d'un opérateur de création $a_i^*(\vec{k})$ sur le vide de H_0, une particule physique d'espèce i, de moment $\vec{k}$, sera engendrée par l'action sur le vide physique $U(o, -\infty)|o>$ d'un opérateur

(8) $$A_i^*(\vec{k}) = U(o, -\infty)\,a_i^*(\vec{k})\,U^{-1}(o, -\infty)$$

et l'on aura

(9) $$\mathcal{H} = \sum \int d\vec{k}\,\omega_i(\vec{k})\,A_i^*(\vec{k})\,A_i(\vec{k}),$$

où $\omega_i(\vec{k})$ est l'énergie d'une particule d'espèce i, de moment $\vec{k}$. Il est clair par (8) que les $A_i^*(\vec{k})$ et leurs conjugués vérifient les mêmes relations de commutation (d'anticommutation) que les $a_i^*(\vec{k})$ et leurs conjugués;

Écrivons les $A_i^*(\vec{k})$ sous la forme ([3])

(10) $$A_i^*(\vec{k}) = c_i(\vec{k})\,a_i^*(\vec{k}) - \sum_j \int [d\vec{k}_j][d\vec{l}_{j'}]\,F^{j}(\vec{k}, [\vec{k}_j], [\vec{l}_{j'}])\,[a_i^*(\vec{k}_j)][a_{i'}(\vec{l}_{j'})]$$

$[\vec{k}_j]$ étant une notation condensée pour l'ensemble de variables $\vec{k}^1_1, \ldots, \vec{k}^1_{n_1}$, $\vec{k}^2_1, \ldots, \vec{k}^2_{n_2}, \ldots, \vec{k}^N_1, \ldots, \vec{k}^N_{n_N}$ (N, nombre des différentes espèces de particules). De même $[\vec{l}_{j'}]$ représente l'ensemble des variables $\vec{l}^1_1, \ldots, \vec{l}^1_{n'_1}, \vec{l}^2_1, \ldots, \vec{l}^2_{n'_2}, \ldots, \vec{l}^N_1, \ldots, \vec{l}^N_{n'_N}$. La notation $[a_i^*(\vec{k}_j)]$ est utilisée pour $a_1^*(\vec{k}^1_1) \ldots a_1^*(\vec{k}^1_{n_1}) \ldots$

$a^*_N(\vec{k}^N_1) \ldots a^*_N(\vec{k}^N_{n_N})$ et (n) note l'ensemble des nombres $n_1, n'_1, n_2, n'_2, \ldots, n_N, n'_N$. La valeur de $c_i(\vec{k})$ est obtenue en exprimant que $A^*_i(k)|0\rangle\rangle$ est normé à l'unité. Ceci étant, il résulte de l'égalité

$$[\mathcal{H}, A^*_i(\vec{k})] = \omega_i(\vec{k}) A^*_i(\vec{k}),$$

que les $F^{(n)}_i(\vec{k}, [\vec{k}^i_j], [\vec{l}^{i'}_{j'}])$ sont de la forme

$$(11)\quad F^{(n)}_i(\vec{k}, [\vec{k}^i_j], [\vec{l}^{i'}_{j'}]) = \left(\omega_i(\vec{k}) - \sum_{ij} \omega_i(\vec{k}^i_j) + \sum_{i'j'} \omega_{i'}(\vec{l}^{i'}_{j'}) + i\varepsilon\right)^{-1} f^{(n)}_i(\vec{k}, [\vec{k}^i_j], [\vec{l}^{i'}_{j'}]).$$

En utilisant, pour $t \to +\infty$, l'identité

$$\exp\left(-it\omega_i(\vec{k})\right) \exp(i\mathcal{H}t) A^*_i(\vec{k}) \exp(-i\mathcal{H}t) = A^*_i(\vec{k}),$$

il vient, en notant $\mathcal{A}^*_i(\vec{k})$, $\mathcal{A}_i(\vec{k})$ les opérateurs finaux (outgoing) de création et d'annihilation d'une particule d'espèce i, de moment k,

$$A^*_i(\vec{k}) = c_i(\vec{k}) \mathcal{A}^*_i(\vec{k}) + 2\pi \sum_{(n)} \int [d\vec{k}^i_j][d\vec{l}^{i'}_{j'}] \delta\left(\omega_i(\vec{k}) - \sum_{ij} \omega_i(\vec{k}^i_j) + \sum_{i'j'} \omega_{i'}(\vec{l}^{i'}_{j'})\right)$$
$$\times f^{(n)}_i(\vec{k}, [\vec{k}^i_j], [\vec{l}^{i'}_{j'}]) [\mathcal{A}^*_i(\vec{k}^i_j)] [\mathcal{A}_{i'}(\vec{l}^{i'}_{j'})],$$

d'où il suit que les éléments de matrice de la matrice S entre états physiques réels (construits à partir des opérateurs de création initiaux et finaux des particules habillées) s'expriment à partir des $f^{(n)}_i(\vec{k}, [\vec{k}^i_j], [\vec{l}^{i'}_{j'}])$, sans qu'il soit nécessaire de calculer effectivement $U(0, -\infty)|0\rangle\rangle$. Autrement dit, à ce stade, a été éliminée toute intervention des opérateurs de création et d'annihilation des particules nues.

(1) Möller, *Det. Kgl. Danske, Vid. Gesells*, 22, n° 19, 1946.
(2) *Cf.* Schweber, *Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 397.
(3) *Cf.* Ekstein, *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 1017.

MAGNÉTISME. — *Quelques propriétés des grenats mixtes de dysprosium-yttrium, de dysprosium-gadolinium et de dysprosium-erbium.* Note (*) de MM. **Gérard Villers** et **Jean Loriers**, présentée par M. Louis Néel.

On donne les valeurs des paramètres de la maille cristalline, des points de Curie et des points de compensation de grenats mixtes de dysprosium définis par la relation moléculaire $5Fe_2O_3$, xYt_2O_3, $(3-x)Dy_2O_3$, dans laquelle Yt désigne soit l'yttrium, soit le gadolinium, soit l'erbium. Les points de compensation de ces grenats sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Dans une Note antérieure [1], nous avons défini une famille de grenats ferromagnétiques par la relation moléculaire $5\,Fe_2O_3\,x\,Yt_2O_3$, $(3-x)\,Yt'_2O_3$, dans laquelle Yt et Yt′ désignaient deux terres rares de la série yttrique, x étant compris entre o et 3, et nous avons décrit, à titre d'exemple, quelques propriétés des grenats mixtes de gadolinium-yttrium et de gadolinium-erbium.

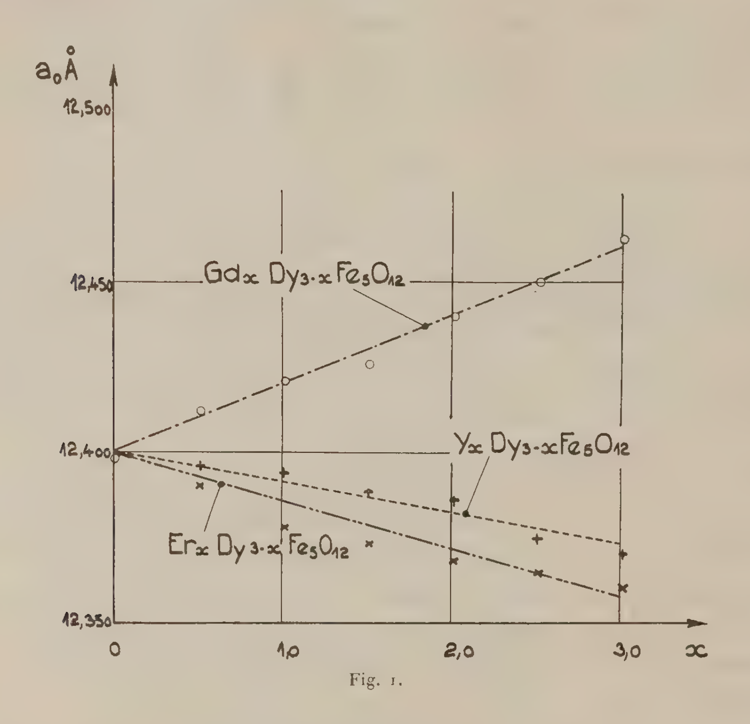


Fig. 1.

Dans la présente Note, nous généralisons ces résultats aux grenats de dysprosium-gadolinium, dysprosium-yttrium, dysprosium-erbium, répondant à la même relation moléculaire.

Les trois séries de grenats mixtes ont été préparées par coprécipitation à partir de solutions mères de sels purs, suivant la méthode déjà décrite [1]. Nous avons déterminé, sur ces grenats, la valeur du paramètre de la maille cristalline, la température de Curie, et celle du point de compensation.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations du paramètre a_0 de la maille cristalline cubique en fonction de x [2]. On remarque que les paramètres décroissent régulièrement depuis le grenat de dysprosium jusqu'aux grenats d'yttrium et d'erbium; par contre, la substitution du gadolinium au dysprosium a pour effet d'augmenter a_0. Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec la dimension des rayons ioniques des ions substituants.

Les courbes de la figure 2 donnent les variations des points de Curie θ_f °K en fonction de x. Ces derniers, tout comme dans la variation des paramètres,

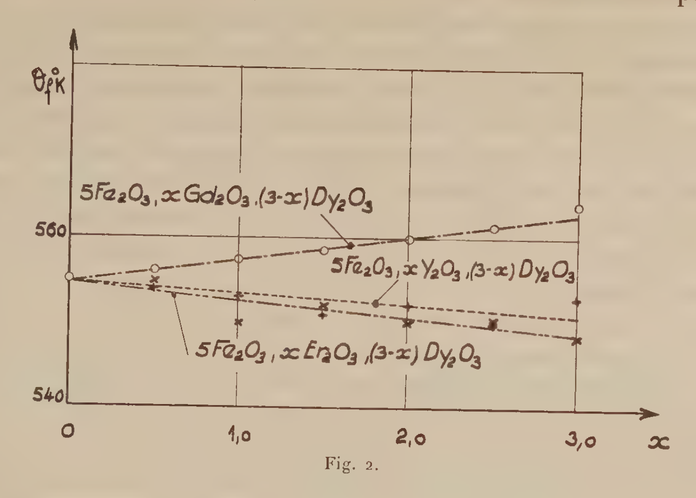


Fig. 2.

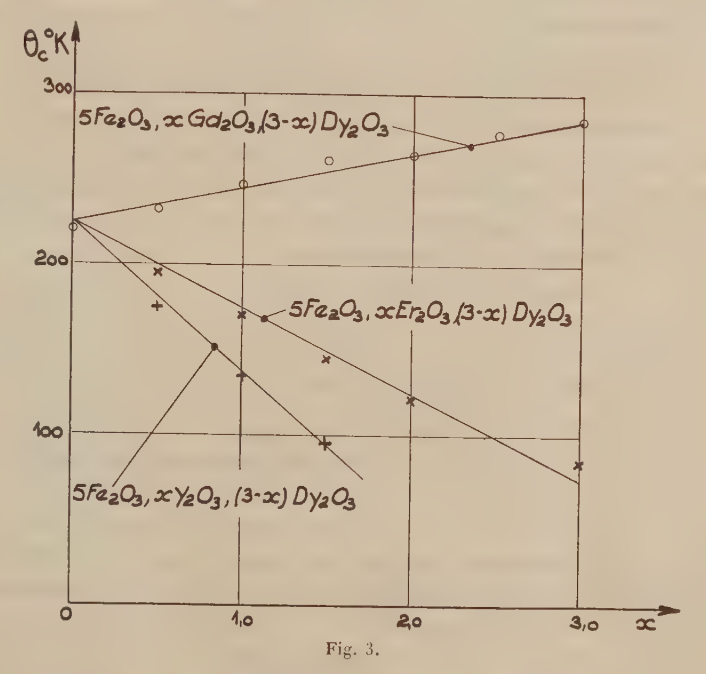


Fig. 3.

décroissent depuis le grenat de dysprosium pur jusqu'aux grenats d'yttrium et d'erbium; ils augmentent lorsque les ions Dy^{3+} sont substitués par des ions Gd^{3+}. Ces conclusions confirment le fait que les points de Curie sont d'autant plus élevés que le paramètre de la maille cristalline est plus grand;

nous avions d'ailleurs obtenu des résultats analogues dans l'étude des grenats mixtes de gadolinium-erbium et de gadolinium-yttrium [1].

Sur la figure 3, sont portées les variations de la température des points de compensation θ_c °K en fonction de x. On remarque que θ_c diminue depuis 220° K, température de compensation correspondant au grenat de dysprosium pur, jusqu'à 84° K, représentant celui du grenat d'erbium. On observe également une décroissance de θ_c pour les grenats mixtes de dysprosium-yttrium (notre appareillage actuel ne nous a pas permis de tracer la portion de courbe correspondant aux concentrations en yttrium, > 1,5 pour lesquelles le point de compensation est rejeté vers des températures trop basses).

Par contre, θ_c augmente de 220° K jusqu'à 285° K pour les grenats mixtes de dysprosium-gadolinium.

La variation des points de compensation en fonction de la concentration x en Gd^{3+}, Y^{3+} ou Er^{3+} peut s'interpréter par une hypothèse analogue à celle que nous avons exposée dans la Note précédente [1]. En appliquant le même raisonnement, nous avons calculé les aimantations spontanées de chaque sous-réseau en fonction de la température absolue et nous en avons déduit les variations de θ_c (°K) $= f(x)$. Ces variations sont représentées par les droites en trait fin de la figure 3 : les points expérimentaux se placent convenablement sur les courbes théoriques.

Dans un travail ultérieur, nous publierons les résultats obtenus sur des grenats mixtes plus complexes définis par la relation moléculaire : $5\,Fe_2O_3$, $x\,Yt_2O_3$, $3\,Yt'_2O_3$, $[3 - x + z]\,Yt''_2O_3$, expression dans laquelle Yt, Yt′, Yt″ représentent trois terres rares.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) G. Villers, J. Loriers et Mlle C. Claudel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710.

(2) Ces paramètres ont été déterminés au Laboratoire de Cristallographie appliquée de Bellevue.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps solide et Laboratoire des Terres Rares, Bellevue.*)

OPTIQUE. — *Constantes optiques de quelques couches minces d'or.*

Note (*) de M. **Roger Philip**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a déterminé, par la méthode graphique de Malé, les constantes optiques de couches minces d'or et l'on a étudié leurs variations en fonction de l'épaisseur de ces couches.

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés optiques de couches minces d'or pour les radiations de longueurs d'onde 5 085, 4 358

et 2 967 Å. Dix-huit couches minces, obtenues par évaporation thermique dans un vide voisin de 10^{-5} mm Hg, ont été étudiées; leurs épaisseurs, obtenues par pesée, s'échelonnent de 0,6 à 95 mμ. L'or à évaporer est placé dans une nacelle en molybdène. Les couches minces sont déposées simultanément, comme il a déjà été indiqué ([1]), sur une lame d'étalon de Perot-Fabry en quartz, sur une lame à faces planes et parallèles en quartz également et sur une lamelle couvre-objet de microscope.

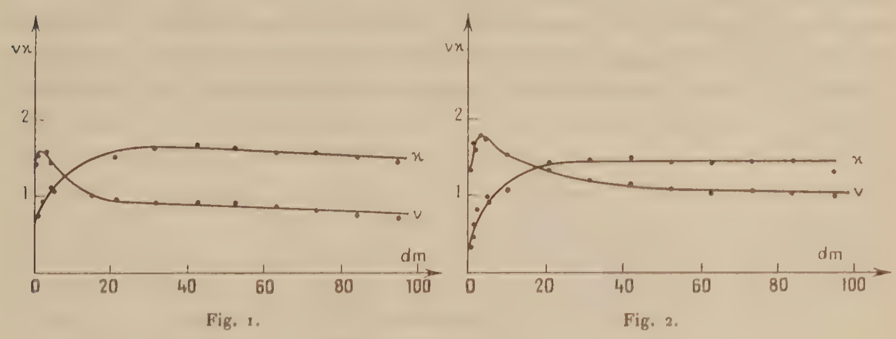


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes donnant les variations de ν et de χ en fonction de l'épaisseur massique exprimée en millimicrons pour λ = 5 085 Å.

Fig. 2. — Courbes donnant les variations de ν et de χ en fonction de l'épaisseur massique exprimée en millimicrons pour λ = 4 358 Å.

La mesure des facteurs de réflexion et de transmission ainsi que les mesures de variations de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal sont effectuées sur la lame d'étalon de Perot-Fabry, les mesures de variations de phase lors de la réflexion d'une onde lumineuse dans le quartz sur le métal sont effectuées sur la lame à faces planes et parallèles.

Un disque, genre disque de Talbot, nous a permis d'obtenir simultanément et dans des conditions rigoureusement identiques neuf lames d'or dont les épaisseurs croissaient en progression arithmétique. Deux évaporations seulement ont donc été nécessaires pour tracer l'ensemble de nos courbes. Une première évaporation conduite à la vitesse de 3 mμ à la minute nous a permis d'obtenir des couches très minces d'or d'épaisseurs comprises entre 0,6 et 5,3 mμ. Ces couches nous ont permis en particulier de localiser de façon très précise le minimum du facteur de réflexion côté quartz R′, les variations de pente du facteur de transmission T, du facteur de réflexion côté air R et des coefficients d'absorption

$$A = 1 - R - T \qquad \text{et} \qquad A' = 1 - R' - T.$$

Une deuxième évaporation effectuée sensiblement dans les mêmes conditions nous a fourni des couches minces d'or d'épaisseurs comprises entre 10,5

et 95 mμ. Les couches minces obtenues au cours de ces deux évaporations paraissent avoir une structure analogue comme le montrent les relations de Wolter, d'une part, et la continuité des courbes obtenues, d'autre part.

Les mesures des facteurs de réflexion et de transmission ont été effectuées suivant une méthode déjà décrite [2] à l'aide d'un photomètre dont le récepteur est une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons du type RCA. Les mesures de variations de phase ont été effectuées à l'aide d'une méthode classique déjà décrite [3] utilisant la mesure des diamètres d'anneaux de Perot-Fabry. L'ensemble des résultats des mesures des facteurs de réflexion, de transmission et des variations de phase nous a permis, à l'aide d'une méthode graphique mise au point par D. Malé [4],

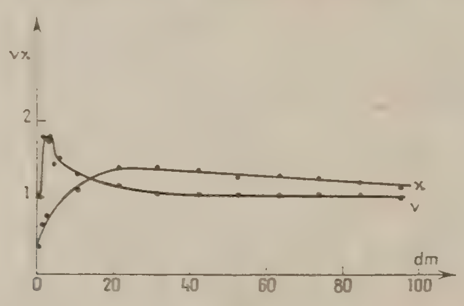


Fig. 3. — Courbes donnant les variations de ν et de χ en fonction de l'épaisseur massique exprimée en millimicrons pour $\lambda = 2\,967$ Å.

de déterminer simultanément l'épaisseur réelle et les indices de réfraction ν et d'extinction χ des couches étudiées. Connaissant cette épaisseur réelle d_r et l'épaisseur massique d_m on peut calculer le coefficient de remplissage

$$q = \frac{d_m}{d_r}.$$

L'épaisseur massique s'obtient par pesée, avant et après projection, de la lamelle couvre-objet de microscope; on admet en la calculant que la densité de l'or en couche mince est égale à celle du métal massif, soit 19,3; on sait que ceci ne constitue qu'une approximation commode.

Les courbes et le tableau ci-joints résument les résultats obtenus. On peut remarquer que les courbes représentant la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur massique présentent un maximum très aigu, déjà plusieurs fois constaté, pour une épaisseur (déduite d'une pesée) très voisine de 2 à 3 mμ. A partir d'une épaisseur de 30 à 40 mμ et jusqu'à 100 mμ, l'indice de réfraction ν ne décroît plus que très lentement; il devient inférieur à l'unité pour la radiation de longueur d'onde 5 085 Å et très sensiblement voisin de l'unité pour les deux autres radiations.

Les courbes représentant la variation de l'indice d'extinction χ en fonction de l'épaisseur massique présentent aussi toutes trois, un maximum plus ou moins marqué. Ce maximum est atteint pour une épaisseur comprise entre 30 et 50 mμ, donc très nettement supérieure à celle qui donne le maximum correspondant de ν. Le maximum de χ peut être, suivant la longueur d'onde, supérieur ou inférieur à celui de ν; par contre, pour les plus grandes épaisseurs étudiées ici, χ reste, semble-t-il, toujours supérieur à ν et les deux courbes relatives à ν et à χ pour une même longueur d'onde sont sensiblement parallèles. On peut remarquer aussi que, pour chacune de ces grandes épaisseurs, les valeurs de $\chi - \nu$ toujours positives diminuent avec la longueur d'onde de la radiation utilisée.

Le coefficient de remplissage des lames étudiées tend vers l'unité, mais il n'est supérieur à 0,90 que pour des couches minces, dont l'épaisseur déduite d'une pesée est supérieure à 50 mμ environ. Pour l'argent, J. Trompette et R. Philip ([1]) ont trouvé que le même résultat était atteint pour des épaisseurs de l'ordre de 20 mμ. Il semble donc que, si l'on observe des couches minces d'épaisseurs croissantes, on se rapproche plus rapidement des constantes du métal massif pour l'argent que pour l'or dans les conditions de projection utilisées.

d_m	d_r		5085 Å.		4358 Å.		2967 Å.	
(mμ).	(mμ).	q.	ν.	χ.	ν.	χ.	ν.	χ.
0,6	5,45	0,11	1,40	0,30	1,30	0,30	1	0,35
1,2	6,20	0,19	1,50	0,75	1,65	0,45	1,02	0,65
1,8	6,40	0,28	1,65	1,0	1,55	0,60	1,80	0,60
2,35	7,55	0,31	1,50	0,95	1,75	0,80	1,75	0,75
2,95	8,4	0,35	1,45	1,05	1,75	0,90	1,75	0,80
3,5	9,15	0,38	1,55	1,05	1,70	0,90	1,80	0,85
4,1	9,70	0,42	1,50	1,20	1,75	0,95	1,70	0,85
4,7	11,30	0,42	1,45	1,10	1,70	0,95	1,45	0,90
5,3	12,15	0,44	1,45	1,05	1,70	0,90	1,50	0,85
10,55	19,15	0,58	1	1,20	1,50	1,05	1,30	1,10
21,1	26,60	0,79	0,95	1,50	1,30	1,40	1,15	1,40
31,7	38,4	0,82	0,90	1,60	1,15	1,40	1,05	1,40
42,2	47,65	0,89	0,90	1,65	1,10	1,45	1,05	1,35
52,8	57,65	0,92	0,90	1,60	1,05	1,40	1,05	1,25
63,3	68,3	0,93	0,85	1,55	1,00	1,40	1,05	1,30
73,9	77,95	0,94	0,80	1,55	1,03	1,40	1,05	1,25
84,4	88,8	0,95	0,75	1,50	1,00	1,40	1,05	1,20
95,0	98,05	0,97	0,70	1,45	0,95	1,25	1,0	1,15

On a pris pour épaisseur réelle d_r et pour coefficient de remplissage q la moyenne des résultats obtenus pour ces trois longueurs d'onde.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

([1]) D. Male, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(2) J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 124.
(3) P. Rouard, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291.
(4) D. Male, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 565 et *Ann. Phys.*, **9**, 1954, p. 10.
(5) J. Trompette et R. Philip, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 627.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de quelques sels de l'acide sélénieux par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge.* Note de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres d'absorption infrarouge des sélénites métalliques ont permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. Les ions sélénieux semblent former des pyramides SeO_3 de symétrie C_{3v}.

Notre étude a porté sur quelques sels de l'acide sélénieux.

Le sélénite neutre de sodium s'obtient par neutralisation de l'acide sélénieux par la soude. La solution obtenue est à pH 10,45 et laisse déposer des cristaux de sel anhydre Na_2SeO_3. La courbe de thermolyse de ce dernier, réalisée à l'aide d'une thermobalance Chévenard, montre qu'il est stable jusqu'à 650°. Il s'oxyde alors en séléniate de sodium.

Le sélénite acide de sodium, $NaHSeO_3$, cristallise anhydre à partir d'une solution renfermant une mole de soude et une mole d'acide sélénieux (pH 5,3). Chauffé, il perd entre 100 et 230° une demi-mole d'eau par mole de $NaHSeO_3$, et se transforme en pyrosélénite $Na_2Se_2O_5$, suivant la réaction

$$2\,NaHSeO_3 \rightarrow Na_2Se_2O_5 + H_2O.$$

Ce pyrosélénite est stable entre 230 et 400°. Laissé à l'air humide il se transforme en sélénite acide $NaHSeO_3$. Chauffé au-delà de 400°, il se décompose et conduit au sélénite neutre qui s'oxyde en séléniate de sodium.

On observe d'autre part que les cristaux et les solutions de sélénite neutre de sodium s'altèrent par hydrolyse. Le pH des solutions diminue jusque vers 8. La courbe de thermolyse est très voisine de celle du sélénite acide de sodium. On a alors un mélange de sélénite neutre et de sélénite acide.

Les sélénites neutre et acide de potassium, K_2SeO_3 et $KHSeO_3$ s'obtiennent par neutralisation de l'acide sélénieux par la potasse, les pH respectifs des solutions étant 10,5 et 5,5. Ces deux sels sont très déliquescents, et les cristaux de K_2SeO_3 semblent s'hydrolyser très facilement.

Les autres sélénites que nous avons étudiés sont en général insolubles. Nous les avons obtenus par double décomposition entre le sélénite de sodium (ou l'acide sélénieux) et un sel métallique. La plupart sont anhydres. Par dissolution dans l'acide sélénieux d'oxyde ou de carbonate, on obtient les pyrosélénites, en particulier ceux de calcium et de baryum, $CaSe_2O_5$, $2H_2O$ et $BaSe_2O_5$.

Nous avons analysé chimiquement les sélénites : d'argent Ag_2SeO_3, de

calcium $CaSeO_3, H_2O$ et $CaSe_2O_5, 2H_2O$, de baryum $BaSeO_3$ et $BaSe_2O_5$, de magnésium $MgSeO_3, 6H_2O$, de zinc $ZnSeO_3, H_2O$, de cuivre $CuSeO_3$, de plomb $PbSeO_3$, de cobalt $CoSeO_3, H_2O$.

Parmi eux, seul le sélénite de calcium $CaSeO_3, H_2O$ reste stable à la chaleur. Il perd une molécule d'eau vers 185° et ne se décompose pas si on le chauffe jusqu'à 1000°. Le sélénite de baryum s'oxyde en séléniate vers 650°. Tous les autres sont beaucoup moins stables, et, après perte de leur eau de cristallisation, se décomposent à des températures plus ou moins élevées, et conduisent à l'oxyde ou au métal, avec parfois dépôt de sélénium.

Le pyrosélénite de baryum est stable jusqu'à 380°. Il se décompose alors et conduit au sélénite neutre de baryum vers 500°. Celui-ci s'oxyde ensuite en séléniate. Le pyrosélénite de calcium conduit également par chauffage au sélénite neutre de calcium.

Les courbes de thermolyse ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique, entre 20 et 1 000°.

Nous avons d'autre part étudié les spectres d'absorption infrarouge des sélénites métalliques entre 300 et 1 800 cm^{-1}. L'appareil utilisé est un spectromètre « Perkin-Elmer 12 C », muni d'un prisme en bromure de césium ou en chlorure de sodium.

Les spectres ont été enregistrés à l'état de poudre, mélangée à de la vaseline. Nous avons eu des résultats parfois médiocres entre 700 et 1 800 cm^{-1}, car les cuves ont dû être effectuées sans vaseline, dont les bandes se superposent à celles des sélénites.

C. S. Venkateswaran (1) a étudié les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses de Na_2SeO_3 et $NaHSeO_3$:

Na_2SeO_3...........	375	598	734	806	862	cm^{-1}
$NaHSeO_3$..........	335	603	–	–	862	cm^{-1}

mais il y a vraisemblablement hydrolyse de Na_2SeO_3, et toutes les bandes fournies ne se rapportent pas à l'ion SeO_3^{--}.

De son côté, H. Siebert (2) réalise le spectre de diffusion Raman d'une solution aqueuse de Na_2SeO_3 et fournit les nombres suivants :

374	432	737	807	cm^{-1}
ν_4	ν_2	ν_3	ν_1	

Il admet que les ions SeO_3^{--} se présentent sous forme de pyramides de symétrie C_{3v}. Dans cette hypothèse, on doit trouver quatre vibrations fondamentales, ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4, toutes actives en absorption et en diffusion.

Le spectre d'absorption infrarouge du sélénite de sodium s'accorde bien avec le spectre Raman. Nous obtenons en effet, pour le sel de sodium soigneusement exempt de $NaHSeO_3$, les nombres suivants :

387 449 740 788 cm^{-1}.

Lorsqu'il est souillé de $NaHSeO_3$ par hydrolyse, il présente des bandes supplémentaires à 668, 825-835 et 848 cm^{-1}, qu'on retrouve dans le spectre de $NaHSeO_3$ (les bandes de 600 et 862 cm^{-1} indiquées par Venkateswaran sont sûrement dues à $NaHSeO_3$).

Les autres sélénites présentent les bandes consignées dans le tableau suivant :

$MgSeO_3$, $6H_2O$...	396 412	457	517 673	740	806	927
$CaSeO_3$, H_2O.....	375 418	430	456 629	713	784	843
$BaSeO_3$..........	376 409	453	616	737 765	802	
$CuSeO_3$..........	353 427	461	567	714	774	900 933
Ag_2SeO_3..........	386	441	692	727	783 790	
$ZnSeO_3$, H_2O.....		455		767	799	837 847
$CoSeO_3$, H_2O.....			Mauvais spectre			
$PbSeO_3$..........	394 442	457	684	734 759	790	

Parmi les quatre vibrations que nous devons attendre en faisant l'hypothèse de la symétrie C_{3v}, deux sont doubles dégénérées. Mais il faut tenir compte du fait que les spectres sont réalisés sur solide et non en solution. Il peut y avoir couplage des molécules contenues dans la maille cristalline, et dédoublement des vibrations dégénérées.

On peut dans l'ensemble reconnaître les quatre vibrations suivantes :

$$\begin{array}{cccc} 380 & 440 & 730 & 800 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4 & \nu_2 & \nu_3 & \nu_1 \end{array}$$

avec parfois dédoublement des vibrations dégénérées.

On observe dans le tableau un certain nombre de bandes supplémentaires, en particulier entre 600 et 700 cm^{-1}, et entre 850 et 900 cm^{-1}. Ces bandes sont assez faibles en général. Elles pourraient être dues à des impuretés à l'état de traces. Par analogie avec le sélénite de sodium, on pourrait penser à des traces de sélénites acides. Une oxydation partielle en séléniate ne paraît pas très probable, les sélénites ayant en général tendance à être réduits, avec libération de sélénium rouge. Dans ce dernier cas, le sélénium formé pourrait réagir sur le sélénite et former un composé analogue aux dithionites. On pourrait peut-être interpréter d'autre part la bande située vers 6-700 cm^{-1} par une combinaison entre la vibration ν_2 de 440 cm^{-1} et une vibration du réseau cristallin, située entre 175 et 220 cm^{-1}, en dehors de notre domaine d'étude.

En conclusion, on peut admettre que les sélénites ont une structure pyramidale de symétrie C_{3v}, et l'on peut identifier les quatre vibrations fondamentales prévues.

(1) C. S. Venkateswaran, *Proc. Indian. Acad. Sc.*, **3A**, 1936, p. 533-543.

(2) H. Siebert, *Z. anorg. Chem.*, **275**, 1954, p. 225-240.

(*École nationale supérieure de Chimie*, 11 *rue Pierre-Curie, Parie*, 5e.)

EFFET RAMAN. — *Spectre Raman de poudres cristallines.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Cojan** et **Alain Renaux**, transmise par M. Jean Cabannes.

Déscription d'un montage permettant, par l'emploi d'un arc à vapeur de mercure entièrement refroidi par l'eau, d'obtenir des spectres Raman de poudres cristallines au moyen d'un dispositif analogue à celui employé pour l'étude des liquides.

De nombreux auteurs ([1]), ([2]), ([3]), ([5]) ont décrit des montages pour l'analyse de la lumière diffusée par effet Raman par les poudres cristallines. Nous en indiquons une variante qui utilise un matériel peu différent de celui que nécessite l'étude des liquides.

La source lumineuse est un arc à vapeur de mercure en « pyrex S », entièrement refroidi par l'eau, analogue à celui décrit par Dupeyrat ([5]). La puissance électrique consommée dans cet arc est de l'ordre de 1250 W. Il est caractérisé par une émission lumineuse très monochromatique particulièrement dépourvue de fond continu dans la région du spectre où se trouvent les raies Raman les plus courantes. On doit toutefois noter, dans cette région, la présence de raies du spectre Hg_{II} en nombre assez important.

Le rayonnement excitateur issu de S, atteint la poudre cristalline après traversée d'un filtre F_1 destiné à affaiblir les radiations de longueur d'onde supérieure à $\lambda_0 = 4\,358$ Å pour que la diffusion Rayleigh qu'elles provoquent dans la poudre soit d'une intensité notablement inférieure à celle des raies Raman. Du fait de leur faible intensité dans le spectre de S, il n'est pas nécessaire d'en obtenir un affaiblissement très considérable par rapport à λ_0. La traversée d'une épaisseur de 1 cm d'une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone donne des résultats satisfaisants; cette solution est obtenue en diluant 17 fois la solution saturée. Ce filtre présente les coefficients de transmission suivants :

Pour $\lambda_0 = 4\,358$ Å : 0,48; pour $\lambda = 4\,500$ Å : 0,15; pour $\lambda = 4\,600$ Å : 0,04.

Le rayonnement atteint ensuite la poudre cristalline renfermée dans une petite cuve parallélépipédique de section carrée de 8 mm de côté. L'observation se fait à angle droit de l'excitation. La poudre est immergée dans un liquide d'indice n voisin de celui n_1 de la substance étudiée. On obtient ainsi un meilleur cheminement des rayonnements à l'intérieur de la poudre et l'on réduit l'intensité de la lumière diffusée sans changement de longueur d'onde. Les conditions d'excitation sont telles qu'il n'est pas nécessaire de réaliser l'égalité de n et de n_1 pour affaiblir suffisamment l'intensité de la diffusion par effet de dioptre des radiations de longueur d'onde supérieure à λ_0. Dans le cas de l'étude du nitrate de baryum ($n_1 = 1,57$), l'emploi du benzène ($n = 1,50$) donne de bons résultats.

Le rayonnement diffusé traverse un filtre F_2 avant d'être analysé par le spectrographe (type S. G. O., B II).

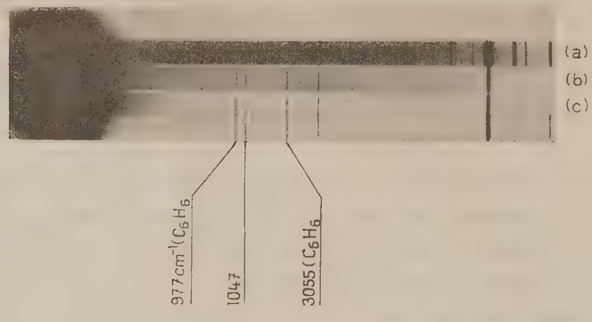


Fig. 1.

(a) Spectre de l'arc sans filtre F_1.
(b) Spectre du nitrate de baryum.
(c) Spectre de l'arc avec filtre F_1.

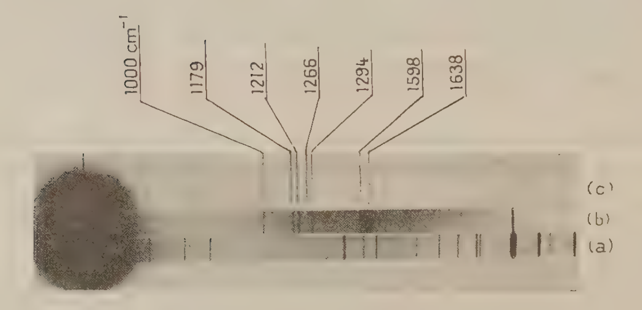


Fig. 2.

(a) Spectre de l'arc sans filtre F_1
(b) Spectre de l'acide cinnamique.
(c) Spectre de l'arc avec filtre F_1.

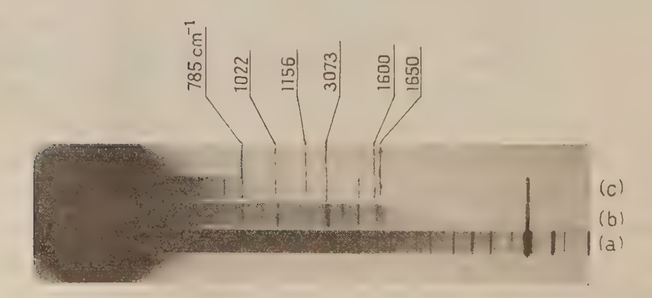


Fig. 3.

(a) Spectre de l'arc sans filtre F_1.
(b) Spectre de l'acide benzoïque.
(c) Spectre de l'arc avec filtre F_1.

Ce filtre F_2 est destiné à éliminer du rayonnement diffusé la très forte proportion de lumière de longueur d'onde λ_0 qu'il contient. Ce rayonnement, diffusé par les dioptres du spectrographe provoquerait un voile de la région utile de la plaque photographique. Nous avons constitué ce filtre en diluant au tiers environ par une solution saturée d'iodure de potassium, une solution saturée en iodomercurate de potassium (HgI_2K_4). Cette dernière solution présente les coefficients de transmission suivants :

Pour $\lambda_0 = 4\,358$ Å : 0,02; pour $\lambda = 4\,500$ Å (raies Raman 750 cm^{-1}) : 0,34; pour $\lambda = 4\,580$ Å (raies Raman 1000 cm^{-1}) : 0,61.

Nous donnons à titre d'exemple les spectres obtenus avec :

le nitrate de baryum immergé dans le benzène (*fig.* 1);

l'acide cinnamique immergé dans l'eau (*fig.* 2);

l'acide benzoïque immergé dans l'eau (*fig.* 3).

Un enregistrement photoélectrique de la raie 1047 cm^{-1} du nitrate de baryum a été indiqué par Dupeyrat [6].

(*) Séance du 15 septembre 1958.

(1) Gerlach, *Ann. Physik*, 5, 1930, p. 196.

(2) F. Conrad Billroth, K. W. F. Kohlrausch et A. W. Reitz, *Z. Electroch.*, 43, 1937, p. 292.

(3) A. C. Menzies et H. R. Mills, *Proc. Roy. Soc.*, 407, 1948, p. 1935.

(4) J. Cabannes, R. Lennuier et M. Harrand, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 69.

(5) Dupeyrat, Brevet français nº 1.018.128.

(6) Dupeyrat, *Thèse*, Paris, 1957.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de détermination des constantes de formation des complexes de la valine et de certains métaux.* Note de Mlle **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette méthode permet la détermination par électrométrie des constantes de formation des complexes des acides aminés avec des métaux dont il n'existe pas d'électrodes réversibles. On démontre sa validité en l'appliquant aux complexes des autres métaux, pour le Zn^{++} et la valine les résultats sont : $\log K'_1 = 4{,}60$ et $\log K'_2 = 9{,}06$.

Cette nouvelle méthode permet la détermination par électrométrie, des constantes des complexes formés avec un ion métallique dont il n'existe pas d'électrode réversible à condition d'associer un autre métal (possédant une électrode réversible) dont les complexes avec le même agent complexant aient un domaine d'existence voisin de ceux du premier métal, à condition également que ce deuxième métal soit placé convenablement par rapport au premier dans l'échelle des potentiels de dépôts.

Afin de démontrer la validité de cette méthode nous allons l'appliquer à un mélange de deux cations dont il existe, pour chacun, une électrode réversible

et pour lesquels on a pu, par conséquent, obtenir directement les constantes de formation de leurs complexes avec la valine [1] ce qui permettra de comparer les résultats fournis par les deux méthodes.

Nous allons montrer que la seule connaissance de la concentration des ions Cd^{++} libres dans les mélanges sel de cadmium, sel de zinc, valine, à l'aide d'une électrode à amalgame de cadmium, permet la détermination des constantes des complexes formés entre la valine et le zinc.

On mesure la f. é. m., E_I et E_{II}, des deux chaînes suivantes :

(I) $-Cd(Hg)/(1-x)$ ml $Cd(NO_3)_2$, $2a$, dans KNO_3, c,
$+ (1+x)$ ml $KNO_3 c$//KCl sat. Hg_2Cl_2, Hg^+,

(II) $-Cd(Hg)/[(1-x)$ ml $Cd(NO_3)_2$, $2a$,
$+ (1-x)$ ml $Zn(NO_3)_2$, $2a + x$ ml valine $2a]$
dans $KNO_3 c + x$ ml $KNO_3 c$//KClsat. $Hg_2Cl_2 Hg^+$.

La concentration des ions Cd^{++} libres dans chaque mélange x (x variant de 0 à 1) est obtenue par la relation

$$\frac{\log(Cd^{++})}{a(1-x)} = \frac{E_I - E_{II}}{\dfrac{2,3\,RT}{\mathcal{F}}}.$$

On peut écrire les équations suivantes en négligeant, étant donné la valeur du pH, les ions R^+ de la valine :

(1) $$a(1-x) = (Cd^{++}) + (CdR_1) + (CdR_2),$$

(2) $$ax = (R^-)(1 + [H^+]/K'_A) + (CdR_1) + 2(CdR_2) + (ZnR_1) + 2(ZnR_2),$$

(3) $$a(1-x) = (Zn^{++}) + (ZnR_1) + (ZnR_2),$$

K'_A représente la constante de dissociation du groupe $-NH_3^+$ de la valine à la force ionique μ. Les quantités ( ) et [ ] schématisent respectivement les concentrations et les activités.

La concentration des ions R^- est calculée, pour chaque valeur de x en résolvant des équations du genre

$$K'_{Cd_1}(Cd^{++})(R^-)^2 + K'_{Cd_2}(Cd^{++})(R^-) - [a(1-x) - (Cd^{++})] = 0,$$

K'_{Cd_1} et K'_{Cd_2} étant les constantes apparentes de formation des complexes CdR_1 et CdR_2 déterminées précédemment dans les mêmes conditions de température et de force ionique ($t = 25°$, $\mu \simeq 4M$) [1].

(CdR_1) et (CdR_2) sont calculables et l'équation (2) fournit la quantité $Z = (ZnR_1) + 2(ZnR_2)$, on pose enfin

$$B = \frac{\dfrac{Z}{2}}{\left[a(1-x) - \dfrac{Z}{2}\right](R^-)}$$

et l'on démontre que

$$\lim B_{x \to 0} = \frac{K'_{Zn_1}}{2},$$

$$\lim B_{x \to 1} = \frac{\dfrac{K'_{Zn_1}}{2} + K'_{Zn_2} \dfrac{a}{1 + \dfrac{[H^+]}{K'_A}}}{1 + \dfrac{K'_{Zn_1}}{2} \dfrac{a}{1 + \dfrac{[H^+]}{K'_A}}},$$

K'_{Zn_1} et K'_{Zn_2} étant les constantes de formation cherchées des complexes ZnR_1 et ZnR_2.

Le tableau I permet de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus directement.

TABLEAU I.

Constantes de formation des complexes Zn (*valine*) *et* Zn (*valine*)$_2$ *à* $t = 25°$, $\mu \simeq 4$ M.

	Présente méthode.	Méthode directe [1].
$\log K'_{Zn_1}$	4,60	4,67
$\log K'_{Zn_2}$	9,06	8,97

On constate que cette méthode permet de déterminer les constantes de formation des complexes d'un cation pour lequel il n'y a pas d'électrode réversible à condition de respecter les conditions exposées ci-dessus.

(1) S. PELLETIER et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 77.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition des solutions aqueuses de ferronitrosobenzène-pentacyanures par le chlorure mercurique; production de complexes tétracyanés.* Note de M. **GUY EMSCHWILLER** [1], transmise par M. Paul Pascal.

Comme pour les ferrocyanures, l'acte primaire de la dissociation des solutions de ferropentacyanures implique le départ d'un seul ion cyanure. Le fait est établi en opérant la décomposition du ferronitrosobenzène-pentacyanure par le chorure mercurique en présence de nitrosobenzène; il apparaît un nouveau complexe coloré, l'ion ferrodinitrosobenzène-tétracyanure.

Je me suis attaché antérieurement à l'étude quantitative de la réaction primaire de décomposition des solutions aqueuses de ferrocyanures, impliquant la formation de ferropentacyanures [2]. J'ai réussi de même à mettre en évidence la transformation de ferropentacyanures en ferrotétracyanures, en soumettant la solution du complexe coloré ferronitrosobenzène-pentacyanure $Fe(C_6H_5NO)(CN)_5$ (complexe I) à l'action du chlorure mercurique.

1. La réaction est très rapide à la température du laboratoire; j'en ai suivi colorimétriquement la cinétique à 10° et surtout à 0°. L'équation stœchiométrique peut s'écrire :

$$Fe(C_6H_5NO)(CN)_5^{---} + 2,5\,Hg^{++} \rightarrow Fe^{++} + 2,5\,Hg(CN)_2 + C_6H_5NO.$$

Si l'on admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion complexe, d'ordre 1 par rapport à l'ion mercurique, et si l'on néglige toute étape intermédiaire, on doit avoir :

$$-\frac{dc}{dt} = kc[z_0 - 2,5(c_0 - c)],$$

z_0 étant la concentration initiale de l'ion mercurique, c_0 la concentration initiale du complexe, c sa concentration au temps t. L'intégration donne

$$\mathrm{Log}\,\frac{2,5c - 2,5c_0 - z_0}{c} = k(z_0 - 2,5c_0)\,t + \mathrm{Log}\,\frac{z_0}{c_0}.$$

Cette relation, bien que dérivant d'une théorie simplifiée, a pu cependant être approximativement vérifiée pour des concentrations de complexe coloré de $0,5.10^{-4}$ et 10^{-4} M et des concentrations de chlorure mercurique allant de 10^{-4} à 2.10^{-2} M, tout au moins pour les solutions tamponnées au moyen des mélanges citrate disodique-acide chlorhydrique de Sörensen de pH compris entre 2 et 4,9. Une modification radicale se manifeste en effet dans les milieux tamponnés à des pH supérieurs à 5 ou en solution aqueuse non tamponnée; des irrégularités apparaissent et l'ordre par rapport aux ions mercuriques peut devenir zéro; toutefois l'homogénéité des solutions devient douteuse, car elles présentent le phénomène de Tyndall et des précipitations peuvent être finalement observées.

Dans le domaine de pH allant de 2 à 4,9, la réaction est d'autant plus rapide que la quantité de tampon est plus faible; les constantes de vitesse sont, en gros, inversement proportionnelles à la quantité de tampon, sauf pour les faibles teneurs où elles tendent vers une limite. Ces valeurs limites ne varient guère avec le pH, tandis que, avec des quantités de tampon plus importantes, les vitesses sont d'autant plus grandes que le pH est plus élevé. Une telle action de la quantité de tampon est attribuable à la formation de complexes citriques du mercure, dont la stabilité doit varier avec le pH. Les mesures de coefficient de température, effectuées en pH 3, 9, conduisent à calculer une énergie d'activation de l'ordre de 20 000 cal.

Un autre fait notable est la possibilité d'existence de périodes d'induction dans ce même domaine de pH, la diminution de couleur pouvant ne se manifester qu'après un certain délai; à la fin de ces périodes, on assiste à un brusque démarrage et une constante de vitesse peut encore éventuellement être évaluée. La durée de la période d'induction est d'autant

plus grande que la vitesse de réaction est plus petite, de sorte qu'elle est susceptible d'être augmentée ou diminuée à volonté; elle a pu être portée jusqu'à plus de 7 h. Ces périodes peuvent témoigner de l'existence d'étapes intermédiaires ne s'accompagnant d'aucun changement de coloration.

2. Pour saisir le produit primaire de réaction, il y a intérêt, comme dans le cas des ferrocyanures, à opérer en présence de nitrosobenzène. Si l'on traite la solution du complexe I par du chlorure mercurique en quantité limitée en présence de nitrosobenzène, on voit apparaître aussitôt, à la température ordinaire, un virage de la couleur du violet au bleu; le changement peut être complet en peu de minutes. Les spectres d'absorption ont été suivis quantitativement dans la région du visible; la réaction s'accompagne d'une légère diminution des densités optiques aux alentours du maximum d'absorption du complexe I (vers 530 mμ), tandis qu'elles augmentent grandement au-delà, l'accroissement maximum étant atteint vers 660-670 mμ.

Il est permis de penser que, comme pour les ferrocyanures, la décomposition débute par le départ d'un seul ion cyanure; il doit se faire ainsi un complexe tétracyané tel que $Fe(H_2O)(C_6H_5NO)(CN)_4^{--}$ (complexe II), de coloration peu différente de celle du complexe I, susceptible de donner avec le nitrosobenzène l'ion ferro-dinitrosobenzène-tétracyanure $Fe(C_6H_5NO)_2(CN)_4^{--}$ (complexe III), responsable du changement de couleur. La bande nouvelle apparaît d'autant plus intense que la quantité de nitrosobenzène mise en œuvre est plus grande, jusqu'à ce qu'on atteigne une limite pour des teneurs de l'ordre de 200 à 250 mol de nitrosobenzène pour une de complexe (il faut opérer en milieu hydroalcoolique pour assurer une solubilité suffisante du nitrosobenzène).

Comme pour les ferrocyanures, la réaction stœchiométrique implique la transformation de deux ions complexes par ion mercurique, conformément à l'équation de réaction

$$2Fe(C_6H_5NO)(CN)_5^{---} + Hg^{++} + 2C_6H_5NO \rightarrow 2Fe(C_6H_5NO)_2(CN)_4^{--} + Hg(CN)_2.$$

Pour une concentration de complexe I égale à 10^{-4} M, la production du complexe III va d'abord croissant de façon à peu près proportionnelle à la quantité de chlorure mercurique jusque vers 3.10^{-5} M, puis l'augmentation devient moins rapide et l'on atteint un maximum un peu au-dessus de 5.10^{-5} M; au-delà, le complexe III initialement formé est détruit à son tour au cours du temps. Le complexe III est donc lui aussi décomposable par le chlorure mercurique, mais bien plus lentement que le complexe I.

Le pH n'exerce pas d'influence notable, tout au moins s'il n'est pas trop élevé; les mêmes productions de complexe III se retrouvent pour les pH 3,9, 5,9, 6,8 et aussi en milieu non tamponné. Une influence de la

quantité de tampon se retrouve au pH 3,9 : la vitesse de réaction diminue quand la quantité de tampon croît, mais on retrouve la même production de complexe III.

L'ensemble de ces résultats autorise à admettre qu'une transformation à peu près totale du complexe I en complexe III a pu être réalisée dans ces expériences, de telle sorte que le spectre d'absorption du nouveau complexe est susceptible d'être évalué approximativement par différence. Tandis que le spectre du complexe I présente un maximum aux environs de 530 mμ, celui du complexe III en comporte deux, l'un plus intense vers 650 mμ, l'autre un peu plus faible vers 520 mμ (³).

Le complexe III peut se former aussi lors de l'action des ions mercuriques sur les solutions des ferrocyanures en présence de nitrosobenzène : le fait est aisé à mettre en évidence si le ferrocyanure n'est pas en excès par rapport au sel mercurique.

(¹) Avec la collaboration technique de Mlle Claude Drouard.

(²) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 72 ; 242, 1956, p. 1610 et 1883 ; G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1491 ; 241, 1955, p. 44 ; G. Emschwiller, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, 3, 1957, p. 164.

(³) Les spectres d'absorption de ces complexes varient quelque peu avec la teneur des solutions aqueuses en éthanol : les valeurs indiquées correspondent à une teneur en éthanol de 35 % en volume.

(*Laboratoire de Chimie Physique de l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stœchiométrie de la cémentite et du carbure de Hägg.* Note (*) de MM. **Fernand Marion** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Grâce à la méthode de dosage du carbone combiné en présence de carbone libre décrite dans une précédente Note (¹), les auteurs établissent la parfaite stœchiométrie de la cémentite Fe_3C et la non-stœchiométrie du carbure de Hägg dont la composition réelle, $Fe_3C_{1,05}$ est assez voisine de celle de la cémentite.

Le problème de la composition chimique exacte des carbures de fer est délicat parce qu'il est pratiquement impossible de préparer ces composés à l'état pur, c'est-à-dire sans un excès de graphite. Aussi, avons-nous utilisé pour le résoudre, la méthode de dosage du carbone combiné que nous avons précédemment décrite (¹). Ce problème se présente de façon très différente dans le cas de la cémentite et dans celui du carbure de Hägg. La structure de la cémentite est en effet parfaitement établie et satisfait à la formule de composition Fe_3C : il reste à déterminer si la composition réelle de ce composé s'écarte ou non de la composition idéale Fe_3C et entre

quelles limites elle peut varier. Au contraire, la structure du carbure de Hägg n'a jamais été établie et rien ne permet d'affirmer la validité de la formule de composition Fe_2C qui lui est souvent attribuée.

Nous avons préparé le carbure de Hägg par carburation du fer réduit dans le mélange $H_2 + CO$ à des températures comprises entre 300 et 600° C. Nous avons préparé la cémentite de deux manières différentes de façon à l'obtenir, soit en présence d'un excès de carbone, soit en présence d'un excès de fer.

Pour la préparer en présence d'un excès de carbone nous utilisons la réaction de décomposition thermique sous vide du carbure de Hägg à 600° C :

Carbure de Hägg → cémentite + graphite (2).

Pour l'obtenir en présence d'un excès de fer, nous l'avons extraite d'un acier au carbone par dissolution anodique de la ferrite : cette dissolution n'est pas quantitative et laisse un résidu de graphite. Le tableau I montre que la composition de la cémentite obtenue par l'une ou l'autre de ces méthodes satisfait bien à la formule Fe_3C. Ce fait est d'ailleurs confirmé, dans une certaine mesure, par l'invariance du cliché de Debye-Scherrer.

			Carbone total (%).	Carbone combiné (%).	Formule.	Réactions de décarburation.
I.	Cémentite en présence de fer.		10,2	6,70	Fe_3C	Cémentite → $Fe + CH_4$
	Cémentite en présence de carbone		8,3	6,65	Fe_3C	$H_2—H_2O$ (H_2O = 10 %) (550-600° C)
II.	Carbure de Hägg.	Préparation n° 1...	7,7	7,05	$Fe_3C_{1,05}$	Carbure de Hägg → Fe_3O_4 + vapeurs organiques p_{H_2} = 50 kg (400° C) p_{H_2O} = 70 kg
		» n° 2...	15,9	7,15		
		» n° 3...	7,6	7,0		
II.	Carbure de Hägg.	Préparation n° 4...	7,3	7,05	$Fe_3C_{1,05}$	Carbure de Hägg → cémentite + CH_4 Cémentite → $Fe + CH_4$ $H_2—H_2O$ (H_2O = 10 %) (600° C)
		» n° 5...	23,0	7,1		
		» n° 6...	36,2	7,05		

La détermination de la composition réelle du carbure de Hägg est compliquée par l'instabilité relative de ce composé. Les échantillons que nous avons préparés contenaient moins de 0,04 % de soufre et commençaient à se décomposer à 600° C sous vide ou en atmosphère d'argon (2) et à 450° C seulement dans le mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau utilisé, sous pression atmosphérique, au dosage du carbone combiné. Nous avons pu éviter cette décomposition au cours de la décarburation en opérant à 400° C sous une pression totale de 120 kg/cm² avec p_{H_2} = 50 kg/cm², p_{H_2O} = 70 kg/cm². Cette pression d'eau élevée est indispensable pour assurer à 400° C une vitesse de réaction suffisante.

Les clichés Debye-Scherrer montrent que, dans ces conditions, le carbure

se transforme directement en magnétite et l'étude cinétique de la décarburation, effectuée sur divers mélanges de carbure de Hägg et de graphite prouve que le carbone combiné est totalement éliminé sous forme de composés volatils alors que le carbone libre reste inaltéré. Le tableau II conduit à attribuer au carbure de Hägg la formule de composition $Fe_3C_{1,05}$, très proche de celle de la cémentite. On retrouve très exactement la même composition lorsqu'on applique directement la méthode d'oxydo-réduction au carbure de Hägg (tableau III), ce qui prouve que sa transformation intermédiaire en cémentite dans une atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau se fait quantitativement avec production d'hydrocarbures.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) F. Marion et R. Faivre, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 206.

(2) J. Drain et A. Michel, *Revue de Métallurgie*, 1952, p. 585; J. Drain, *Thèse, Lille*, 1953.

(*Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement et constitution des vanadates acides.* Note (*) de Mlle **Françoise Chauveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Confirmation de la structure décacondensée des vanadates acides par la méthode de la surface potentiométrique appliquée à la courbe de titrage de l'acide décavanadique et mesure des pK de ses 5e et 6e acidités à l'aide de cette courbe. Utilisation des résultats obtenus à l'étude de l'équilibre métavanadate-vanadates acides.

Nous avons étudié antérieurement (1) la destruction des polyvanadates en cation VO_2 sous l'influence des acides par spectrophotométrie et nous avions conclu à un équilibre du type

$$[HV_6O_{17}]H^{--} + 8H^+ \rightleftharpoons 6VO_2^+ + 5H_2O.$$

En réalité, les calculs montrent que lesdites mesures ne donnent qu'une relation entre n, nombre d'atomes contenus dans le polyvanadate et ν valence de l'ion, à savoir

$$\frac{\Delta \log(H^+)}{\Delta \log c} = \frac{n-1}{n+\nu}.$$

Nous avons obtenu expérimentalement un quotient de 0,655 valeur qui rendait possibles trois hypothèses entre autres $n = 6$ et $\nu = 2$. C'est cette dernière hypothèse, de préférence aux deux autres, que nous avions adoptée parce qu'il semblait bien admis que les polyvanadates fussent du type hexavanadique, structure la plus simple et rendant compte de toutes les propriétés connues jusqu'alors. Cependant, une étude de F. et H. Rossetti (2) de titrage

potentiométrique de VO_2^+ donne des résultats qui ne sont compatibles qu'avec l'existence d'ions décavanadiques.

En utilisant les mêmes titrages potentiométriques, mais en adoptant la méthode de la surface potentiométrique ([3]) pour les calculs nous avons abouti d'une façon plus rapide, aux mêmes conclusions qu'eux-mêmes et l'équilibre doit s'écrire en réalité

$$[V_{10}O_{28}]\,H_2^{IV-} + 14\,H^+ \rightleftharpoons 10\,VO_2^+ + 8\,H_2O.$$

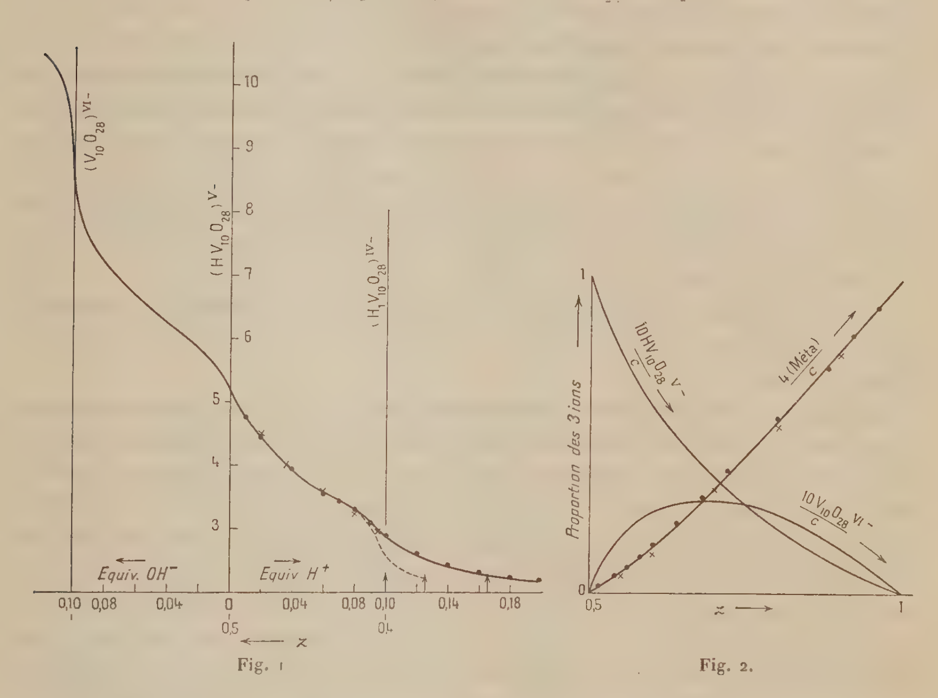


Fig. 1

Fig. 2.

Les résultats des mesures spectrophotométriques, toujours valables, conduisent bien à $\nu = 4$, si nous faisons $n = 10$.

L'examen plus détaillé de la courbe de titrage instantané apporte des arguments supplémentaires en faveur de cette structure

Désignons par z le nombre d'équivalents de NaOH par atome V et portons — log (H) où (H) désigne la concentration des ions H en fonction de z : on obtient la courbe figure 1. Le titrage a été fait en milieu ClO_4Na IM avec une concentration 0,1 en V.

Elle a, en réalité, été obtenue à partir du décavanadate pentasodique ($z = 0,5$) soit par alcalinisation, soit par acidification, les résultats sont d'ailleurs plus nets en portant en abscisses la fonction de formation, nombre d'équivalents d'OH captés et non ajoutés (courbe en pointillé). On obtient alors trois points d'équivalence nets à $z = 0,6$, 0,5 et 0,4, ce qui n'est compa-

tible qu'avec l'addition d'un proton pour 10 V, donc une structure décavanadique. Les 5e et 6e acidités de l'acide ont pour pK apparent d'après la courbe, 3,70 et 6,43.

De cette façon, tous les prétendus hexavanadates $HV_6O_{17}H$ $HV_6O_{17}^{---}$ et pentavanadates $V_5O_{14}^{---}$ ne sont respectivement que les ions $V_{10}O_{28}H_2^{IV-}$, $V_{10}O_{28}H^{V-}$ et $V_{10}O_{28}^{VI-}$ d'un acide décavanadique $V_{10}O_{28}H_6$ dont les ions de valence < 4 n'existent pas car les acidités correspondantes sont trop fortes, et par acidification plus poussée on aboutit au cation VO_2^+.

Étudions maintenant l'équilibre métavanadate-vanadates acides.

Ainsi que nous l'avons déjà montré le pH des solutions obtenues par titrage instantané de $V_{10}O_{28}H_6$ par la soude ne se maintient pas. Lorsque les valeurs définitives sont atteintes (15 jours environ) on obtient un point d'équivalence, non plus pour $z = 0,6$, mais $z = 1$, ce qui correspond à la formation du métavanate. Quoique lent, cet équilibre est réversible, puisqu'il est obtenu dans l'autre sens par acidification de VO_3Na (c'est d'ailleurs ce procédé plus rapide que nous avons utilisé).

Nous avons étudié plus spécialement cette région des solutions à l'équilibre, toujours en milieu ClO_4Na 1 M pour différentes concentrations c en V et à diverses valeurs de z.

La variation de la surface potentiométrique avec c donne le nombre de particules le long de la courbe de titrage suivant la formule connue $N\text{-}N_0 = \partial S/\partial \log c$ (3) (N_0, nombre de particules à l'une des extrémités de la courbe, soit $z = 1$, S, surface potentiométrique). Si nous admettons que l'ion métavanadique ($z = 1$) est tétracondensé plutôt que tricondensé suivant des mesures récentes, $N_0 = 1/4$. D'autre part, ayant le nombre de particules, la mesure de la surface potentiométrique en fonction de z dans la région comprise entre 0,5 et 1 donne la proportion de vanadium à l'état de métavanadate. En comparant cette quantité au nombre de particules autres que le métavanate on en déduit que celles-ci ne peuvent être que des décavanadates de formules $V_{10}O_{28}^{VI-}$ et $V_{10}O_{28}H^{V-}$ dont la structure se trouve ainsi bien vérifiée.

rapport associé à une autre relation

$$5(HV_{10}O_{28}^{V-}) + 4(V_{10}O_{28}^{VI-}) = c(1 - z)$$

obtenue simplement à partir des deux équations exprimant la conservation des concentrations, et la conservation des charges

$$10(HV_{10}O_{28}^{V-}) + 10(V_{10}O_{28}^{VI-}) + 4(V_4O_{12}^{IV-}) = c,$$
$$5(HV_{10}O_{28}^{V-}) + 6(V_{10}O_{28}^{VI-}) + 4(V_4O_{12}^{IV-}) = cz,$$

nous a permis de calculer les concentrations des deux anions.

Cette méthode de calcul nous a évité l'évaluation, plus longue des surfaces potentiométriques. La proportion d'ions métavanadiques peut s'en déduire par différence, on a ainsi deux méthodes pour calculer cette quantité, d'après la

première nous l'avons obtenue directement à partir de la surface potentiométrique. les quelques valeurs calculées par ce procédé sont représentées par des croix sur la figure 2, les points correspondent aux valeurs calculées suivant la deuxième méthode. On constate que les résultats obtenus différemment sont concordants.

On est ainsi en mesure de connaître l'état du système pour toute valeur de z comprise entre 0,5 et 1 : on peut en déduire la courbe donnant la densité optique en fonction de z, car les densités du métavanadate et des deux espèces vanadiques sont connues ainsi que leurs proportions : la courbe obtenue coïncide pratiquement avec la courbe expérimentale.

Le nombre et la constitution des ions décavanadiques ont donc été déterminés et leur domaine de stabilité entièrement défini.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) P. SOUCHAY et F. CHAUVEAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1923.

(2) F. et H. ROSSETTI, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 2, 1956, p. 201.

(3) J. LEFEBVRE, *J. Chim. phys.*, 1957, p. 566.

(4) *Ibid.*, p. 580.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude physicochimique de la structure de l'alun de chrome.* Note de Mlle MIREILLE HARMELIN et M. CLÉMENT DUVAL, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide d'expériences de conductibilité, d'électrophorèse, de chromatographie, de thermogravimétrie, de spectrographie infrarouge et de deutération, les auteurs montrent que l'alun est un complexe avec chrome anionique et qu'il renferme trois sortes de molécules d'eau.

Jusqu'ici, on a proposé pour l'alun de chrome et de potassium différentes formules :

$$Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24H_2O,\quad [Cr(H_4O_2)_6](SO_4)(SO_4K),$$
$$[Cr(H_2O)_6](SO_4)(SO_4K).6H_2O,$$
$$K_2[Cr_2(SO_4)_4(H_2O)_4].20H_2O,\quad K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_2].10H_2O.$$

Aucune d'elles ne peut s'accorder avec la totalité des faits observés. Voici le résumé de nos expériences conduisant à un nouveau schéma :

1° En solution aqueuse très concentrée, voisine de la saturation, les mesures de conductibilité effectuées au pont de Kohlrausch montrent que l'alun de chrome se comporte comme un électrolyte binaire. L'influence de l'hydrolyse est d'ailleurs manifeste puisque pour $V_{mol} = 128$, on arrive à trois ions et pour $V_{mol} = 1024$ considérée comme dilution infinie, on trouve sensiblement quatre ions. Ainsi, à 20° C :

V_{mol}	2,5	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	88	112	140	155	185	218	247	292	338	400

Notre travail consiste maintenant à déterminer la nature des deux ions qui constituent l'alun de chrome sous sa forme non altérée;

2° Les expériences de migration d'ions ont été effectuées dans l'appareil décrit par l'un de nous [1], sous une tension aux bornes de 200 V et une intensité de régime de 3,8 mA; les branches du tube sont garnies d'une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium et la durée de passage du courant va de 1 à 3 h. Dans la branche cathodique, on décèle le potassium sans chrome et dans la branche anodique, le chrome et les ions sulfates. L'alun de chrome est un complexe et non un sel double. Nous pouvons donc écrire la formule provisoire, mais déjà plus exacte $[Cr(SO_4)_2]K.12\,H_2O$ dans laquelle nous ne présumons encore rien sur le rôle des molécules d'eau.

3° A l'aide de la thermobalance de Chevenard à enregistrement graphique, un poids de substance de 300 mg, un chauffage linéairement croissant à raison de 150°/h, nous permettent de mettre en évidence, sur la courbe de thermolyse, trois paliers de poids constant. Entre 20 et 90°, la diminution de poids correspond à 6 mol, en accord avec divers auteurs [2], [3]. Le composé obtenu dit « alun anhydre », corps violet, est stable avec nos conditions de chauffe de 90 à 120°. Entre 120 et 200°, nous assistons au départ progressif de quatre autres molécules d'eau. Le corps vert formé perd lentement les deux dernières molécules d'eau de 200 à 450°. Le sel résiduel, vert également, est un complexe de formule $[Cr(SO_4)_2]K$. En tenant compte des trois degrés de stabilité différents des 12 mol d'eau, on peut donner une nouvelle formule plus exacte pour l'alun de chrome :

$$[Cr(SO_4)_2(H_2O)_4(H_2O)_2]K.6\,H_2O.$$

Or, à l'anhydride sulfurique SO_3 correspondent cinq acides bien connus mis en évidence dans le diagramme de Pickering [4] :

$$2SO_3.H_2O,\quad SO_3.H_2O,\quad SO_3.2\,H_2O,\quad SO_3.3\,H_2O\quad \text{et}\quad SO_3.5\,H_2O$$

dont nous intéressent seulement dans ce travail, le deuxième (acide métasulfurique ou acide ordinaire) et le quatrième (acide orthosulfurique SO_6H_6). Les sulfates minéraux, au nombre de 320 environ, peuvent se rattacher aisément à ces types d'acides. Bien entendu, un métasulfate du type SO_4M_2, un mésosulfate $SO_5H_2M_2$, un orthosulfate $SO_6H_4M_2$ possèdent pour un même cation M, des stabilités et des spectres d'absorption infrarouges différents à l'état solide et en solution. Ces considérations nous permettent d'envisager pour l'alun anhydre la formule suivante $[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2]K$ à justifier.

4° Le spectre d'absorption infrarouge réalisé avec prisme de fluorure de lithium sur poudre d'alun hydraté montre trois bandes, l'une forte et étroite à 3 350 cm^{-1}, une deuxième assez large vers 2 760 cm^{-1} et la

dernière, moyenne à 2 432 cm^{-1}. Nous attribuons la première à la présence de l'eau de cristallisation car c'est sa fréquence habituelle et elle disparaît avec le produit chauffé à 100°. Le passage de la forme orthosulfate SO_6H_4 à la forme métasulfate SO_4^{--} se traduit par la disparition de la bande 2 470 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration des groupes associés OH du squelette SO_6H_4, en accord avec les travaux de Mme C. Cabannes (5). En même temps, on observe le déplacement de la bande 2 760 jusqu'à 3 060 cm^{-1} qui disparaît à son tour chez le complexe résiduel $[Cr(SO_4)_2]K$ qui est transparent pour la région étudiée.

La pauvreté du spectre en bandes dans la région du sel gemme, la nature cubique de l'alun s'accordent avec la structure symétrique ou trans pour la formule $[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)]_2K.6H_2O$ et pour les produits successifs de déshydratation. La formule cis entraînerait d'ailleurs pour l'alun une nature racémique conformément aux idées de Werner. Remarquons aussi que, par analogie avec ce qui se passe dans la chimie des complexes du platine, le produit total de déshydratation à structure carrée $[Cr(SO_4)_2]K$ ne peut dériver que d'une structure trans pour l'alun. Ce complexe résiduel n'est pas la simple juxtaposition du sulfate de potassium (bande à 1 112 cm^{-1} et du sulfate de chrome-III (bande à 961 cm^{-1}). Chauffé à 800°, il abandonne du sulfate de potassium et de l'oxyde de chrome-III transparent au-dessus de 650 cm^{-1}.

5° Les spectres infrarouges des aluns deutérés, puis privés progressivement d'eau lourde confirment bien la formule que nous avons avancée pour le produit ordinaire.

(1) C. Duval, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1020.
(2) F. Krauss, A. Fricke et H. Querengässer, *Z. anorg. Chem.*, 181, 1929, p. 38.
(3) P. Mauret et P. Vicaire, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1083.
(4) J. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 338.
(5) C. Cabannes-Ott, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1958.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* As_2O_5-MgO-H_2O *à* 60 *et à* 20°. Note de M. Henri Guérin et Mlle Paulette Mattrat, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de recherches précédentes sur les arséniates de magnésium (1), l'un de nous avait pu constater que nos connaissances sur ces sels étaient très incomplètes et qu'il convenait d'établir le diagramme du système correspondant.

Selon la méthode habituelle, nous avons préparé, par agitation prolongée,

à 60°, toute une série de mélanges, d'une part, de magnésie anhydre, d'acide arsénique et d'eau, d'autre part, de suspensions aqueuses d'orthoarséniates bi ou trimagnésiens additionnées d'acide arsénique, puis nous avons analysé les solutions et les restes.

Il convient d'insister sur la lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres dans la plus grande partie du domaine acide; bien que l'on ait pris la précaution de réaliser des mélanges tels que la phase solide soit en proportion très faible, ceux-ci ne devenaient suffisamment fluides qu'après plusieurs mois et leurs solutions étaient très visqueuses lorsque la teneur en As_2O_5 dépassait 35 %; dans de nombreux cas, on était en présence de faux équilibres alors qu'apparemment tout se passait comme si on avait atteint l'équilibre.

Dès 1948 [2], nous étions en mesure de formuler les conclusions suivantes concernant ce système à 60° :

1° Le biarséniate monomagnésien : $MgO.2\,As_2O_5.5\,H_2O$, inconnu jusqu'ici mais comparable à divers sels que nous avons précédemment isolés, constitue l'arséniate de magnésium le plus acide; bien cristallisé mais hydrolysable, ce sels existe au contact de solutions contenant plus de 60 % de As_2O_5;

2° On ne peut pas caractériser d'orthoarséniate monomagnésien à cette température;

3° L'orthoarséniate bimagnésien qui occupe un domaine particulièrement étendu puisqu'il est stable en présence de solutions titrant de 62,5 à 1 % de As_2O_5, se présente sous deux états d'hydratation. Tandis que le monohydrate $MgHAsO_4$, H_2O, bien cristallisé en tables, existe seul au contact des solutions dont la teneur en As_2O_5 est au minimum de 10 %, le sel $MgHAsO_4$, 2,5 H_2O, microcristallin, paraît être en équilibre avec les solutions contenant moins de 10 % de As_2O_5; il est parfois souillé de monohydrate comme si celui-ci pouvait demeurer en faux équilibre en présence de solutions titrant au minimum 9 % de As_2O_3.

Ces orthoarséniates s'hydrolysent en donnant l'orthoarséniate trimagnésien;

4° L'arséniate le plus basique est l'orthoarséniate trimagnésien octohydraté $Mg_3(AsO_4)_2$, 8 H_2O, bien cristallisé, soluble à raison de 15 mg de sel dans 100 g d'eau.

Lorsqu'on a voulu procéder à une étude comparable à la température ordinaire, les difficultés inhérentes à la formation de solutions excessivement visqueuses sont apparues encore plus grandes et, malgré des essais prolongés, nous avons estimé devoir renoncer à obtenir par cette méthode des conclusions précises en ce qui concerne la zone centrale du diagramme et nous limiter à celles-ci :

1° L'arséniate le plus acide est encore le biarséniate monomagnésien

pentahydraté, stable en présence de solutions titrant plus de 60 % de As_2O_5;

2° Des solutions contenant de 60 à 1 % de As_2O_5 paraissent en équilibre avec l'orthoarséniate bimagnésien. Alors que l'heptahydrate $MgHAsO_4, 7H_2O$ serait seul stable en présence de solutions renfermant moins de 10 % de As_2O_5, le monohydrate $MgHAsO_4, H_2O$, stable en milieu plus acide, coexiste parfois avec le premier; au contact des solutions titrant plus de 30 % de As_2O_5, la viscosité des solutions rend pratiquement impossible la séparation des cristaux des eaux mères;

3° En présence de solutions contenant moins de 1 % de As_2O_5, on caractérise l'orthoarséniate trimagnésien décahydraté $Mg_3(AsO_4)_2, 10 H_2O$.

Étant donné ces résultats, nous avons étudié les solutions très visqueuses correspondant au domaine où l'on aurait dû caractériser l'orthoarséniate monomagnésien.

Par suite de l'inclinaison de la courbe de solubilité de l'orthoarséniate bimagnésien sur le diagramme, il ne peut exister de solution saturée caractérisée par un rapport MgO/As_2O_5 égal à 1 et nous avons préparé diverses solutions caractérisées par un rapport moléculaire voisin du rapport maximum compatible avec cette inclinaison (de l'ordre de 0,8). Par évaporation dans le vide, on voit apparaître à la surface une pellicule transparente qui, après égouttage et dessiccation à l'abri de l'air, titre environ 67,8 % de As_2O_5 et 9,6 % de MgO. Maintenues dans le vide sulfurique, de telles pellicules commencent à se transformer spontanément en surface, après 15 jours environ, en un produit blanc nacré gagnant peu à peu toute la masse; il s'agit, en fait, d'une cristallisation et le produit microcristallin, lavé à l'éther anhydre, a une composition sensiblement voisine de celle d'un orthoarséniate monomagnésien monohydraté.

Ce produit, mis en présence de solutions ayant des compositions voisines de celles qui correspondent au domaine présumé du sel monomagnésien, permet d'obtenir, après plusieurs mois d'agitation, tant à 20° qu'à 60°, des ensembles qui sont alors justifiables de la méthode des restes.

On caractérise ainsi, à 20°, l'orthoarséniate monomagnésien et, à 60°, l'orthoarséniate bimagnésien, ce qui indique qu'à cette dernière température, le sel monobasique s'hydrolyse. Il semble donc que ce sel posséderait bien, à 20°, un domaine sur le diagramme mais qu'une polymérisation analogue à celle mise récemment en évidence pour le phosphate correspondant ([3]) conduise à des solutions visqueuses et à la formation de gommes, ce qui s'oppose à sa cristallisation et à sa caractérisation.

Nous trouvons encore une preuve de son existence dans les faits suivants : par calcination dans le vide, le biarséniate monomagnésien se transforme, à 550°, en métaarséniate de magnésium dont le spectre de rayons X est caractéristique. Le produit microcristallin obtenu à partir de la pellicule,

porté à 500° dans le vide de façon à éliminer l'excès d'acide arsénique qu'il contient, conduit à un composé de spectre identique.

En résumé, alors qu'un travail publié en 1953 ([4]), pendant la poursuite de nos recherches, confirmait l'existence des orthoarséniates bi et trimagnésiens que nous avions déjà signalés, mais se limitait à l'examen des solutions titrant au maximum 42 % de As_2O_5, ce qui soulignait implicitement les difficultés rencontrées au-delà, nous avons donc pu, par l'ensemble de nos résultats à 60 et à 20°, caractériser sans ambiguïté à ces deux températures : le biarséniate monomagnésien, deux hydrates de l'orthoarséniate bimagnésien, un orthoarséniate trimagnésien et mettre en évidence l'existence d'un orthoarséniate monomagnésien qui ne peut être stable que dans un domaine très restreint et à 20° seulement.

([1]) H. Guérin, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1740.
([2]) H. Guérin, F. Larèze et P. Mattrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1077.
([3]) R. Pfanstiel et R. K. Iler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5510.
([4]) T. Takahashi et K. Sasaki, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 56, 1953, p. 843.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,*
Faculté des Sciences de Nancy.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités histologiques du bois de quelques* Peucedanum; *les divers types de fibres aréolées dans le cylindre ligneux des Ombellifères.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Dans l'anneau ligneux de la tige des Ombellifères xérophiles, nous distinguons quatre types de trachéides et de pseudo-trachéides, basés sur la face interne lisse ou striée, puis sur l'absence ou la présence de perforations; ces dernières se montrent rares chez les pseudo-trachéides.

Au cours de nos précédentes recherches histologiques sur le cylindre ligneux des Ombellifères, nous avons étudié des xérophytes classés dans les genres *Hydrocotyle*, *Gymnophyton*, *Trachymene*, *Xanthosia*, *Eryngium*, *Bupleurum*, *Pituranthus*, *Heteromorpha*. La Note présente comporte l'examen, au même point de vue, de quatre espèces de *Peucedanum* : *P. elongatum* E. M., *P. ferulaceum* Thünb., *P. galbanum* Benth. et Hook de la Colonie du Cap, *P. fraxinifolium* Hiern. du Sud-Ouest africain.

Chez le *P. elongatum*, le *P. ferulaceum* et le *P. galbanum*, les vaisseaux du bois sont plongés dans un cylindre fibreux, réunis soit en groupes de dimensions variables, soit en files radiales plus ou moins longues; leur calibre ne dépasse guère 36 μ. Le diamètre des fibres varie de 7 à 18 μ avec une paroi épaisse de 3 à 7 μ. Le *P. fraxinifolium* se distingue par les rayons médullaires flexueux séparant des secteurs fibreux où les vaisseaux sont plus nombreux que dans les trois autres espèces et leur calibre plus accentué (jusqu'à 90 μ).

Les coupes longitudinales nous révèlent, dans le xylème de ces quatre espèces, la prédominance des fibres libriformes. Le cylindre ligneux de *P. galbanum* et de *P. ferulaceum* possède d'autre part d'assez nombreux amas de trachéides à face interne lisse, les unes dépourvues, les autres pourvues de perforations; les ponctuations aréolées très rapprochées, en files régulières, affectent la forme circulaire ou elliptique, avec des fentes obliques parallèles ou entrecroisées.

Chez le *P. galbanum*, leur longueur varie de 100 à 360 μ; chez le *P. ferulaceum*, elle peut s'élever jusqu'à 500 μ. A ces trachéides se joignent des pseudo-trachéides, longues de 250 à 400 μ, constituées de deux à quatre éléments superposés, à aréoles circulaires, elliptiques ou étirées.

Le *P. elongatum* diffère par la face interne des trachéides munie d'épaississements spiralés très nets; ici, les pseudo-trachéides sont bien moins nombreuses que dans les deux espèces précédentes.

Le *P. fraxinifolium* fait exception par la rareté des trachéides. Par contre, les pseudo-trachéides se montrent assez abondantes; leur longueur atteint parfois 500 μ et leur largeur 20 μ; elles se composent de trois à huit éléments superposés; les cloisons transversales sont tantôt perpendiculaires à l'axe, tantôt plus ou moins obliques; les aréoles elliptiques, ovoïdes ou étirées. La face interne reste lisse.

Il résulte de l'ensemble de nos recherches que, dans le cylindre ligneux de ces Ombellifères, on observe, chez presque toutes les espèces, la coexistence de fibres libriformes et de trachéides à ponctuations aréolées. La prépondérance de ces dernières ne se voit que chez quelques *Hydrocotyle* du Cap (*H. virgata*, *H. arbuscula*, *H. Solandra*) et divers *Xanthosia* d'Australie. Dans les autres genres examinés, ce sont les fibres libriformes qui prédominent; les trachéides forment alors des amas disséminés. Le plus fréquemment, le bois de chaque espèce renferme à la fois des « trachéides vraies » qui restent fermées et des « trachéides ouvertes » pourvues de perforations circulaires, ovales ou elliptiques. De plus, tandis que, chez certaines espèces, la face interne des trachéides reste lisse, chez d'autres elle présente des épaississements lignifiés annulaires, spiralés ou réticulés.

Assez souvent, le bois de ces xérophytes contient aussi des files verticales d'éléments de parenchyme sclérifié munis de ponctuations aréolées; de telles files terminées en pointe effilée, ne diffèrent des trachéides que par la présence d'une ou plusieurs cloisons transversales. Ici encore, suivant les espèces, nous distinguerons deux types, caractérisés l'un par la face interne lisse, l'autre par la striation spiralée ou réticulée.

Par contre, les perforations de la paroi semblent beaucoup plus rares chez les pseudo-trachéides que chez les trachéides.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

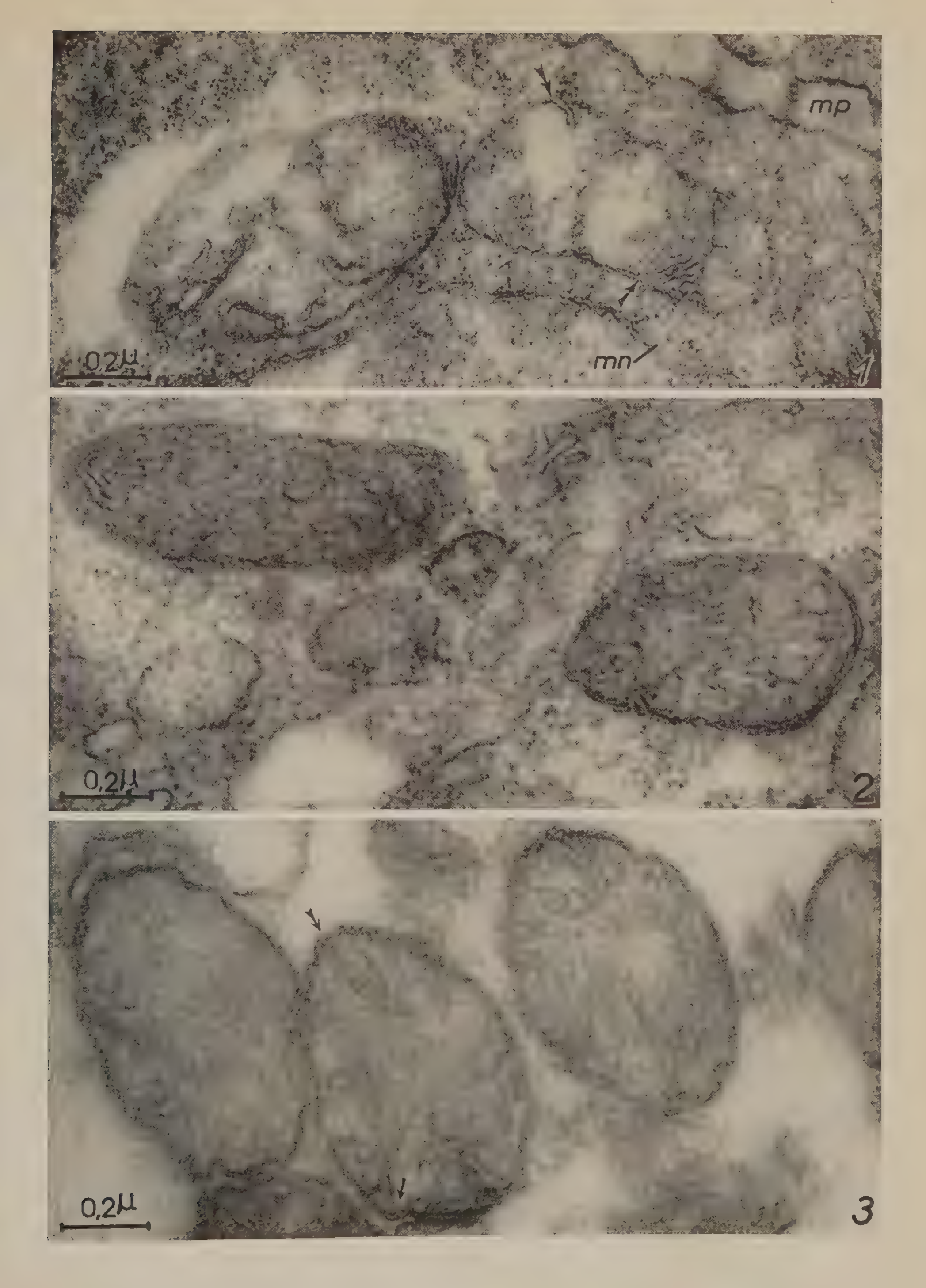
CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des infrastructures de mitochondries au cours de la différenciation cellulaire.* Note de M. **Roger Buvat** et Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

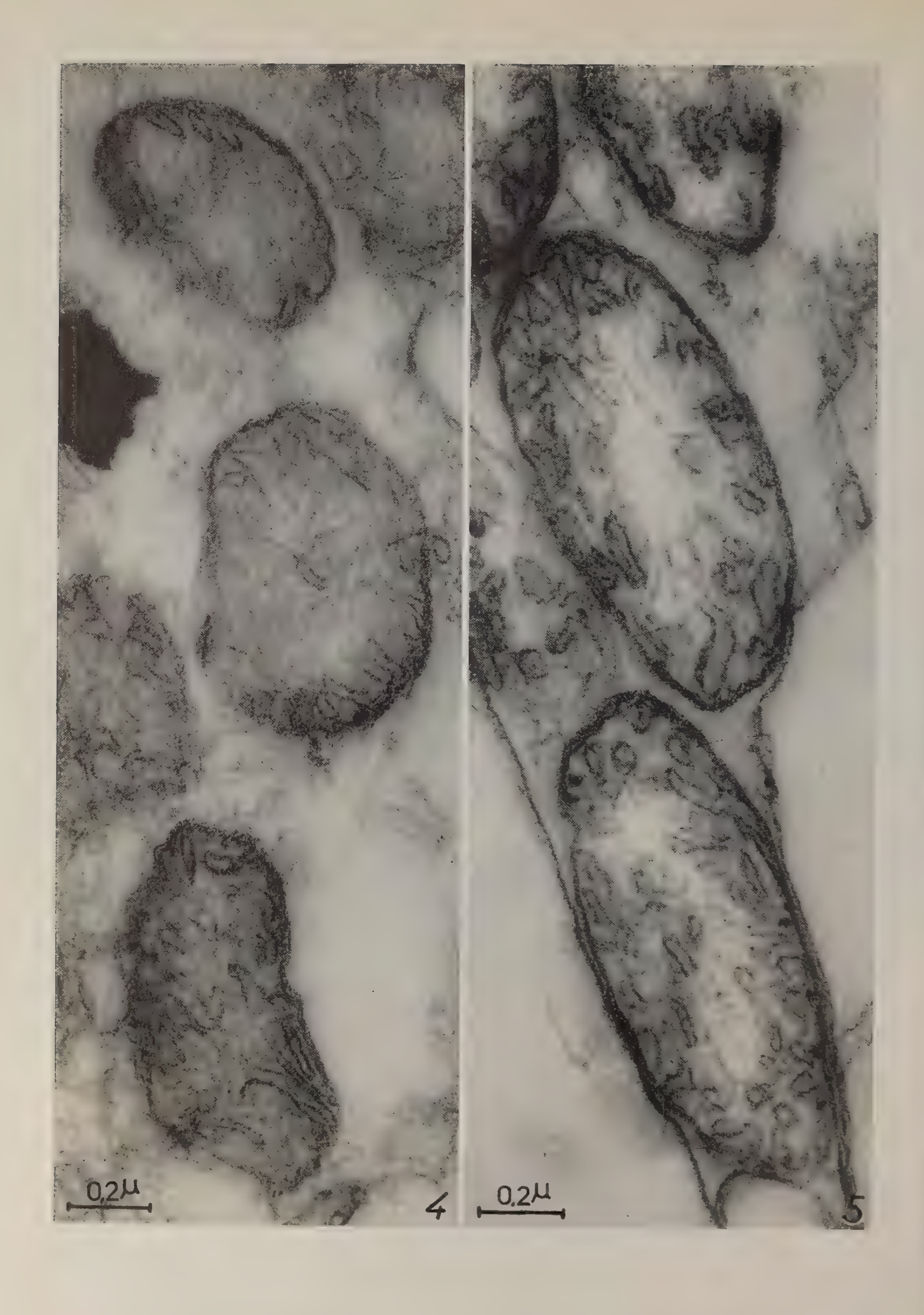
L'infrastructure des mitochondries évolue au cours de la différenciation cellulaire. La surface des membranes internes (tubules et crêtes) augmente et passe par un maximum au moment où les cellules photosynthétisantes semblent les plus actives, elle diminue dans les cellules qui ont accumulé de l'amidon.

La Cytologie classique a fait connaître le comportement morphologique du chondriome au cours de la différenciation cellulaire. Les modifications les plus accusées concernent généralement les plastes, tandis que les chondriosomes ne semblent varier que faiblement. Dans les cas les plus nets, ils passent seulement de l'état de grains (mitochondries) à l'état de filaments onduleux (chondriocontes), sans changement considérable de leur diamètre.

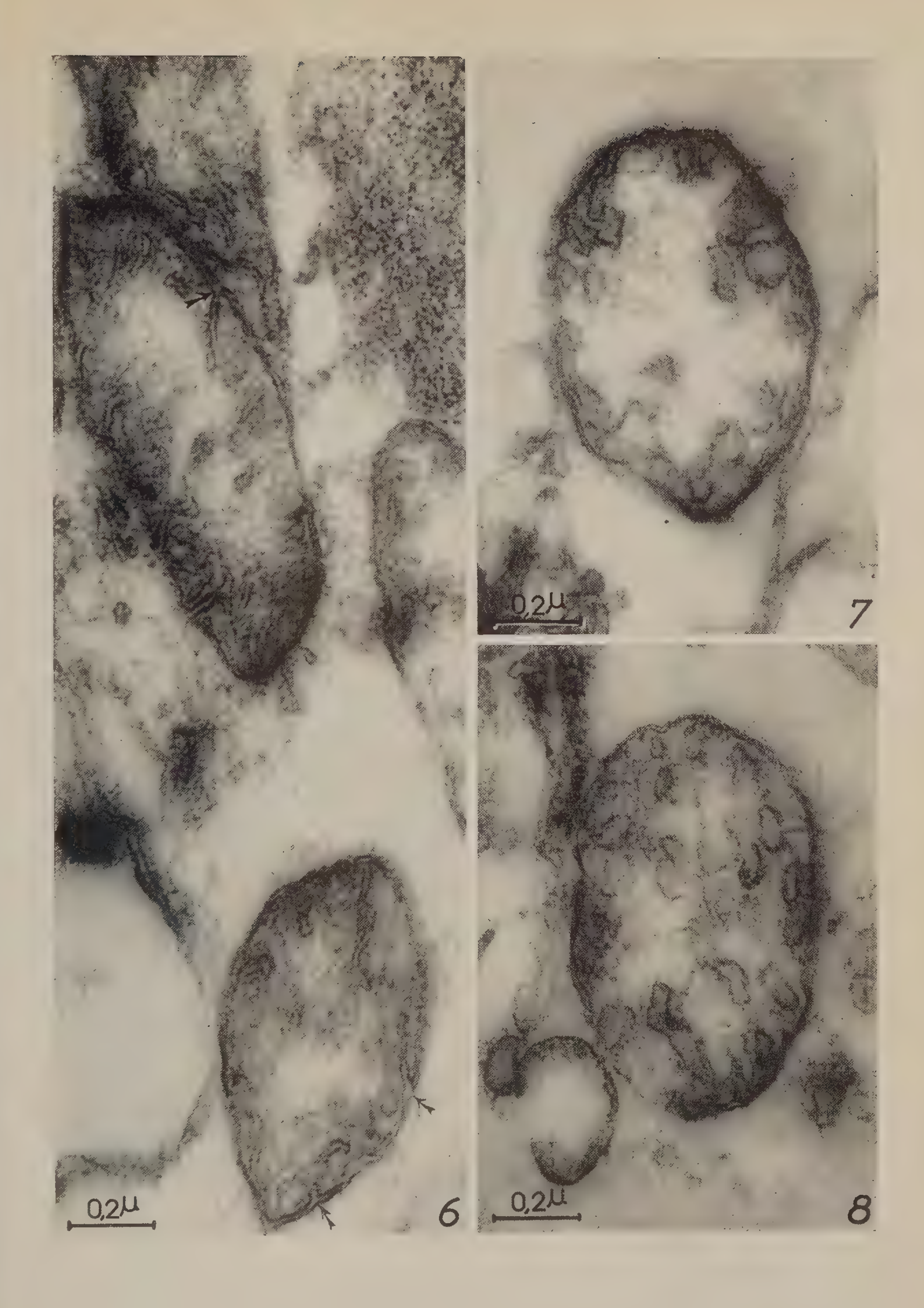
L'emploi du microscope électronique a dévoilé les infrastructures de ces organites et leur variabilité. Limités par une double pellicule dense aux électrons, ils renferment une substance fondamentale plus ou moins homogène, parcourue soit par des tubules, soit par des doubles lames ou « crêtes », généralement sinueuses et constituant des cloisons incomplètes. L'une et l'autre de ces structures dérivent de replis, vers l'intérieur du chondriosome, de la couche interne de la pellicule double périphérique (*fig.* 1, 3, 6 et 9). Tubules et crêtes sont plus ou moins développées selon les cellules, mais les rapports entre le développement de ces structures, la différenciation et l'activité cellulaire semblent avoir très peu retenu l'attention. Dans les cellules végétales, la seule indication à ce sujet, à notre connaissance, est due à Lund, Vatter et Hanson [1]. D'après ces auteurs, les mitochondries des cellules méristématiques de la racine de Maïs se distinguent de celles des tissus différenciés par l'aspect granuleux et plus dense de leur substance fondamentale. De plus, aux lieux où la respiration est la plus active, les mitochondries ont des crêtes plus développées, mais les auteurs restent réservés sur les liens entre ces deux faits. Nous comparerons ici, dans deux matériels différents : les bourgeons de *Chrysanthemum segetum* et d'*Elodea canadensis*, les infrastructures des chondriosomes au cours de la différenciation, soit des cellules essentiellement photosynthétisantes, soit des cellules qui accumulent de l'amidon (cellules médullaires). L'évolution des chondriosomes est pratiquement identique dans les deux espèces.

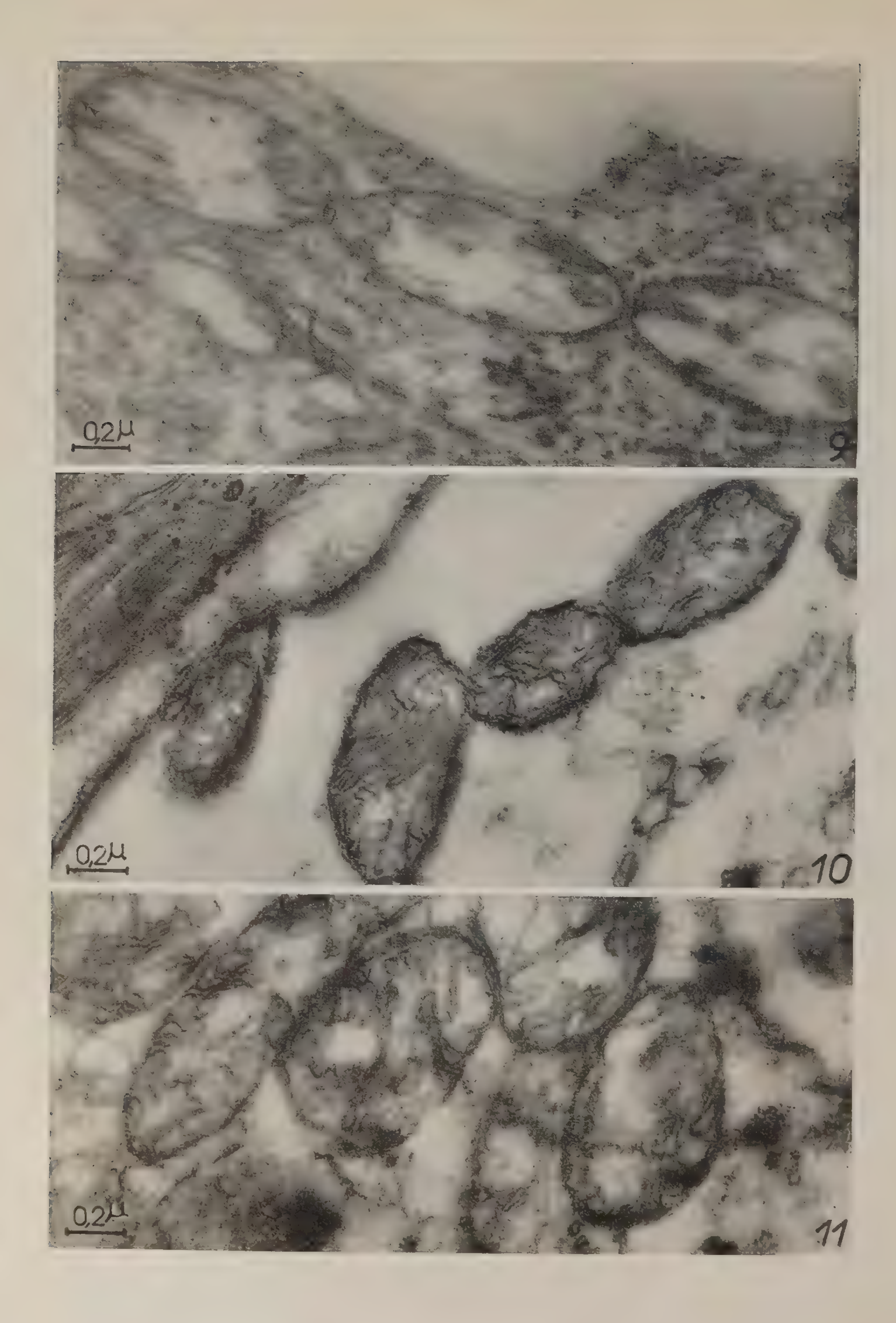
Les cellules les plus méristématiques renferment des mitochondries à contenu relativement granuleux, mais de densité irrégulière. Ce qui les caractérise le plus nettement est le faible développement des crêtes internes (*fig.* 1 et 9).


mp
0,2μ
mn
1
0,2μ
2
0,2μ
3



0,2µ
4
0,2µ
5


0,2μ
6
0,2μ
7
0,2μ
8


0,2μ
9
0,2μ
10
0,2μ
11

Au cours de la différenciation cellulaire, tandis que le cytoplasme s'hydrate, la densité de la substance fondamentale des mitochondries varie peu ou augmente et devient plus homogène. A cet état, elles apparaissent donc plus sombres que le cytoplasme. De plus, les crêtes se développent considérablement et se serrent, sinueuses, dans le substrat (*fig.* 2). Cette abondance de surfaces internes passe par un maximum dans des cellules encore jeunes, et manifestement en pleine activité (*fig.* 3, 4 et 10). Lorsque l'activité se maintient (cellules chlorophylliennes foliaires), la densité de la substance fondamentale et l'abondance des crêtes subsistent alors que la différenciation s'achève (*fig.* 11). Mais, lorsque les cellules évoluent en cellules à réserves, ou bien donnent des signes de sénescence, le contenu des chondriosomes devient plus clair aux électrons et les surfaces internes, au lieu de crêtes étendues, se résolvent en tubules sinueux et dilatés, qui laissent de plus en plus d'espaces non structurés, d'apparence vide (*fig.* 5, 6, 7 et 8).

Bien que la microscopie électronique seule ne permette pas de préciser les rapports entre le développement des surfaces internes et le fonctionnement des chondriosomes, on peut conclure que ces surfaces sont plus développées dans les cellules à grande activité de photosynthèse que dans les cellules âgées ou peu actives. L'infrastructure des mitochondries est donc, comme celle des plastes, un élément important de la différenciation cellulaire.

Explication des figures.

Fig. 1 à 8. — *Chrysanthemum segetum*, point végétatif et ébauches foliaires. (× 72 000.)

Fig. 1. — État peu structuré des mitochondries dans une cellule des plus méristématiques. On voit la double paroi dont la couche interne n'émet que des replis courts (flèches), ce qui laisse beaucoup d'espaces dépourvus de membranes. *mp*, membrane pectocellulosique; *mn*, membrane nucléaire.

Fig. 2. — Augmentation considérable du nombre des crêtes mitochondriennes dans une cellule apicale au tout premier stade de sa différenciation. Disposition irrégulière des structures internes à la manière d'un « puzzle ».

Fig. 3. — Persistance de l'état très structuré des mitochondries d'une cellule apicale en cours de spécialisation. Les flèches témoignent de l'activité de la paroi interne de la double membrane limitante.

Fig. 4. — Mitochondries à longues crêtes dans une cellule médullaire encore active.

Fig. 5. — Régression des crêtes internes mitochondriennes dans une cellule médullaire moins active et remplacement par des protubérances en forme de tubules. Noter l'abondance des profils internes ovales ou circulaires.

Fig. 6. — Mitochondries peu structurées des cellules médullaires montrant l'édification des tubules mitochondriens par des invaginations en forme de doigts de gant de la paroi interne de la double membrane limitante (*voir* flèches).

Fig. 7 et 8. — Mitochondries de cellules médullaires peu actives, longtemps après l'achèvement de leur différenciation. État peu structuré, contenu clair, peu dense aux électrons.

Fig. 9, 10 et 11. — *Elodea canadensis*. (× 50 000.)

Fig. 9. — Mitochondries, peu structurées, d'une cellule fortement méristématique. Contenu clair aux électrons, crêtes courtes, issues de la couche interne de la double membrane limitante (visible au lieu marqué d'une flèche).

Fig. 10. — Mitochondries très structurées, à crêtes longues, d'une cellule chlorophyllienne de feuille adulte. (Bord d'un chloroplaste à la partie supérieure gauche.)

Fig. 11. — Autre exemple de mitochondries à longues crêtes sinueuses dans une cellule de feuille, à la fin de la différenciation.

(1) H. A. Lund, A. E. Vatter et J. B. Hanson, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 87-98.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la gomme du* Cedrela odorata L. Note (*) de Mme **Lucienne Bézanger-Beauquesne**, M. **Jacques Chosson** et Mlle **Françoise Verhille**, présentée par M. René Souèges.

Dans cette gomme de Méliacée les auteurs ont identifié et dosé de l'acide glycuronique, du galactose, de l'arabinose et du rhamnose. Le noyau résistant osuronique est constitué d'acide glycuronique et de rhamnose.

Un copieux échantillon de gomme nous avait été adressé en 1951 de Pobé (Dahomey). L'arbre producteur de cette sécrétion spontanée fut identifié ultérieurement avec certitude grâce à l'envoi de rameaux portant des feuilles et des fruits : il s'agit bien du *Cedrela odorata* L. (Méliacées), originaire d'Amérique du Sud et acclimaté dans certaines régions d'Afrique. C'est le Cèdre Acajou ou Acajou femelle, intéressant par sa croissance très rapide et son bois léger, odorant, qui sert surtout à la confection de coffrets à cigares.

La gomme brute se présente en longues coulées brun foncé, fortement adhérentes à l'écorce. La meilleure technique de purification consiste à la dissoudre dans la soude à 4 %, à acidifier par l'acide chlorhydrique dilué et précipiter par l'alcool à 95°. Après redissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool fort on obtient une poudre blanc ivoire contenant 12,8 % d'eau, qui ne renferme ni amidon, ni tanin. De caractère uronique (réaction de Tollens au naphtorésorcinol positive, bande d'absorption typique), elle donne avec l'eau une pseudo-solution visqueuse, légèrement acide, à peine dextrogyre et à peine réductrice, précipitant par l'acétate basique de plomb et par l'alcool fort.

La technique de Duclaux y décèle la présence d'un acide volatil, vraisemblablement acétique : 3,5 % de la gomme anhydre (trois fois plus dans la gomme brute). Les groupements OCH_3 sont évalués, par la semimicrométhode de Zeisel, à environ 3 %, ce qui avoisine les teneurs

des gommes Mesquite (*Prosopis juliflora*, Légumineuses) et adragante. La gomme anhydre fournit 8,6 % de cendres, en grande partie hydrosolubles. Celles de la gomme brute contiennent : sulfates, phosphates, potassium, calcium, magnésium; leur alcalinité correspond à 32 ml de solution N pour 100 g de gomme.

En hydrolysant la gomme purifiée par l'acide sulfurique à 4 % au bain-marie bouillant, on observe une libération progressive de réducteur et une augmentation simultanée de la déviation polarimétrique jusqu'aux environs de la 6e heure, après quoi la rotation diminue tandis que le réducteur se stabilise pratiquement. Exprimé en glucose et rapporté à la matière organique de la gomme anhydre, le réducteur final représente 68 % (gomme arabique, 92; gomme adragante, 78; gomme de *Sterculia*, 48).

Pour la détermination des constituants et l'étude de la dégradation on utilise le passage sur résines échangeuses d'ions et la chromatographie sur papier (technique descendante, emploi du butanol acétique de Partridge) en présence de témoins appropriés (révélation par le phtalate d'aniline). La diagnose des glucides est effectuée par les méthodes usuelles à partir de l'hydrolysat total, des fractions neutres et acides obtenues par échanges d'ions et des éluats aqueux correspondant aux différentes zones des chromatogrammes repérées grâce à une révélation marginale. On caractérise ainsi :

Acide glycuronique (réaction d'Ehrlich à l'acétate basique de plomb, oxydation nitrique en saccharate acide de potassium à 40 % de potassium, formation de glycuronate de cinchonine, F 205°) [1];

Galactose (phénylosazone, F 185°, oxydation nitrique en acide mucique, F 256°);

Arabinose (phénylosazone, F 170°, α-méthylphénylhydrazone, F 167°, parabromophénylhydrazone, F 168°);

Rhamnose (parabromophénylosazone, F 218°, paranitrophénylhydrazone, F 190°) [2].

Le dosage de l'*acide glycuronique* par décarboxylation (modification du procédé de Tollens et Lefèvre) indique pour la gomme anhydre une teneur moyenne de 26 %. Le chauffage de la gomme en milieu acide suivant la méthode de Tollens libère du furfural et du méthylfurfural qui se combinent avec le phloroglucinol sous forme d'une substance brune soluble dans l'alcool fort (rhamnose) ou insoluble (acide uronique, arabinose) : d'où l'obtention des teneurs en *arabinose* et en *rhamnose*, respectivement 33,4 et 2,2 % de la gomme anhydre. Quant au *galactose*, la gomme en contient au moins 17 %, d'après sa transformation en acide mucique dosé pondéralement [3].

Appliquée aux étapes successives de l'hydrolyse acide, la chromatographie sur papier fournit un véritable film de la dégradation. L'acide

uronique commence à se libérer en moins de 1 h bien que subsistent toujours des spots d'acides osuroniques transitoires plus ou moins nombreux. Galactose et arabinose apparaissent dès les premières minutes, mais le rhamnose ne se manifeste qu'après 10 h. On en conclut que la gomme du *Cedrela odorata* L. comporte un acide osuronique résistant fait d'acide glycuronique et de rhamnose, sur lequel sont greffés de l'arabinose et du galactose plus facilement séparables. Ses constituants glucidiques sont les mêmes que ceux de plusieurs gommes d'*Acacia* (gomme arabique, entre autres) et de certaines gommes de gommes-résines d'Ombellifères récemment étudiées (4). Cependant, l'assemblage fondamental osuronique comporte ici non plus du galactose mais du rhamnose en faible quantité. Dans les gommes étudiées jusqu'ici, on n'avait pas encore, à notre connaissance, signalé de noyau résistant *glycuronosido-rhamnose*.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) Malgré la teneur en méthoxyles, la chromatographie sur papier ne révèle pas d'acide méthylglycuronique.

(2) Points de fusion instantanée, concordant avec ceux des témoins et satisfaisant à l'épreuve du mélange.

(3) C'est là une limite inférieure, l'oxydation nitrique dépendant largement du mode de liaison du galactose.

(4) J. Chosson. *Les gommes de deux gommes-résines* (Asa fœtida, *Gomme ammoniaque*) [*Thèse Doct. Univ.* (*Pharm.*), Lille, 1958].

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

EMBRYOLOGIE. — *Influence de trois sulfamides hypoglycémiants sur la Ratte gestante.* Note de MM. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'action de trois sulfamides hypoglycémiants : BZ_{55}, D_{860}, 2259 R. P. a été étudiée chez la Ratte gestante. Seul, le BZ_{55} provoque un fort pourcentage de malformations fœtales, le D_{860} est très faiblement tératogène, et le 2259 R. P. n'a déterminé aucune anomalie. L'activité tératogène des deux premiers corps ne semble pas liée à leurs effets hypoglycémiants.

Au cours de recherches sur les relations entre les variations du métabolisme glucidique et la gestation, nous avons constaté qu'un sulfamide hypoglycémiant le BZ_{55} (1) et (3) provoque chez le Rat des avortements et de fréquentes anomalies fœtales. Le pourcentage des malformations est considérable : il varie de 25 à 40 % selon les conditions expérimentales. Presque toutes les anomalies (95 %) intéressent l'œil : il s'agit d'anophtalmies, de microphtalmies uni ou bilatérales et de lésions variées de la

rétine et du nerf optique. De plus, les atteintes du nerf optique et de la rétine s'observent non seulement au niveau d'yeux déjà diagnostiqués anormaux à l'examen macroscopique, mais également chez des fœtus d'apparence normale. Le pourcentage réel des malformations provoquées par le BZ_{55} est donc difficile à évaluer mais il est certainement supérieur à celui qui vient d'être indiqué. En effet, dans nos statistiques, les anomalies occultes, découvertes à l'examen microscopique ne sont pas incluses.

NH^2–⟨benzène⟩–SO^2–NH–CO–NH–CH^2–CH^2–CH^2–CH^3

B.Z.55

CH^3–⟨benzène⟩–SO^2–NH–CO–NH–CH^2–CH^2–CH^2–CH^3

D.860

NH^2–⟨benzène⟩–SO^2–NH–C(=N–N=C–S–)–C(CH^3)(CH^3)(CH^3)

2259 R.P.

De plus, l'action tératogène du BZ_{55} s'est avérée très générale. Elle s'est manifestée sur quatre lignées différentes de Rattes.

Tableau I.

Action de trois sulfamides hypoglycémiants,
donnés du 1er *au* 12e *jour de la gestation à la dose de* 200 mg.

Traitement.	Nombre de Rattes.	Nombre d'avortements.	Nombre de fœtus vivants.	Nombre de fœtus morts.	Nombre de fœtus présentant des malformations apparentes.
Témoins.........	15	0	142	–	–
BZ_{55}	42	18	183	40	48
D_{860}	41	15	208	32	4
2259 R. P.........	21	7	126	0	0

Il semblait donc important de savoir si cette propriété du BZ_{55}, jusque, là insoupçonnée, était due à son action hypoglycémiante.

Pour examiner ce problème les expériences ont été étendues à deux autres sulfamides hypoglycémiants : le D_{860} et le 2259 R.P. Toutes les expériences ont été faites sur des rattes primipares, d'un poids moyen de 150 à 180 g, maintenues à une température constante et à une alimentation compor-

tant des biscuits du commerce supplémentés de viande, de blé et de verdure. Les trois sulfamides hypoglycémiants ont été administrés du 1er au 12e jour de la gestation, par voie buccale, à la dose quotidienne de 200 mg ou de 350 mg selon les expériences. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et par des pesées régulières. La découverte des spermatozoïdes dans le frottis est considérée comme le 1er jour de la gestation. Les rattes traitées et témoins ont été sacrifiées au gaz d'éclairage au 16e ou au 20e jour de la gestation.

Les trois sulfamides sont bien supportés par les rattes gestantes : sur 134 animaux traités aucun accident mortel n'a été observé. Toutefois malgré l'état général satisfaisant des mères, la gestation est perturbée et les avortements sont fréquents.

Comme le montre le tableau I qui résume les résultats obtenus avec des doses quotidiennes de 200 mg, la fréquence des avortements varie avec le sulfamide administré. C'est le BZ_{55} qui s'avère le plus nocif puisque le pourcentage des avortements atteint 43 % contre 36 et 33 % pour les deux autres sulfamides.

Mais si la nocivité de ces trois sulfamides est assez voisine, leur action sur le développement fœtal est nettement différente.

Seul le BZ_{55} possède une forte activité tératogène, parmi les fœtus vivants 26 % présentent des malformations oculaires graves. Le D_{860} est très faiblement tératogène, seuls 4 fœtus sur 208, soit 2 %, étaient atteints d'anomalies oculaires ou nerveuses. Enfin le troisième sulfamide, le 2259 R.P., n'a provoqué aucune malformation.

Tableau II.

Action de trois sulfamides hypoglycémiants, donnés du 1er au 12e jour de la gestation à la dose de 350 mg.

Traitement.	Nombre de Rattes.	Nombre d'avortements.	Nombre de fœtus vivants.	Nombre de fœtus morts.	Nombre de fœtus présentant des malformations apparentes.
Témoins	6	0	49	–	–
BZ_{55}	7	7	–	–	–
D_{860}	11	6	48	8	2
2259 R. P.	12	5	69	1	0

Aussi nous sommes-nous demandés si ces substances n'avaient pas un seuil tératogène différent. Nous avons alors, dans une deuxième série d'observations, augmenté les doses quotidiennes de 200 à 350 mg (tableau II). Dans ces conditions on constate que le BZ_{55} arrête la gestation chez tous les animaux tandis que les deux autres sulfamides provoquent des avortements un peu plus fréquents que lors des expériences précédentes. Toutefois, malgré l'augmentation des doses, le 2259 R.P. ne produit aucune malfor-

mation et le D_{860} ne manifeste qu'une faible activité tératogène : seulement 4 % des fœtus sont anormaux.

Les expériences rapportées ici montrent la nocivité des sulfamides hypoglycémiants pour la Ratte gestante. Donnés à fortes doses ils provoquent un fort pourcentage d'avortements. Néanmoins il existe une grande différence dans l'action qu'exercent ces substances sur le développement fœtal. Seul le BZ_{55} a un fort pouvoir tératogène, celui du D_{850} est très faible et le 2259 RP n'a provoqué au cours de nos expériences aucune malformation.

Le pouvoir hypoglycémiant de ces trois corps étant sensiblement analogue, l'activité tératogène du BZ_{55} ne semble pas devoir être attribuée à la perturbation du métabolisme glucidique, mais à une autre propriété encore inconnue de ce corps.

(1) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 156.
(2) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 460.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Sur la spécificité zoologique de substances hypophysaires thyréotropes. Activité comparée d'hypophyses de Mammifères sur la Souris et sur la Truite à 20° C.* Note de M. **YVES ALAIN FONTAINE**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les pouvoirs thyréotropes d'hypophyses de Mammifères mesurés par rapport à un même standard apparaissent plus élevés si le dosage est fait sur un Téléostéen à une température de 20 ou 25°C que s'il est effectué sur un Mammifère. La différence est plus importante avec l'hypophyse de Rat thyroïdectomisé qu'avec celle de Rat normal, mais n'est pas observée dans le cas du plasma. L'interprétation de ces faits est discutée.

Nous avons décrit précédemment trois méthodes permettant la mesure quantitative du pouvoir thyréotrope, basées sur la fixation thyroïdienne de ^{131}I d'un Mammifère et de deux Téléostéens maintenus à température élevée (1), (2), (3). Sur chacun de ces récepteurs les divers extraits hypophysaires mammaliens étudiés agissent qualitativement de façon semblable, c'est-à-dire que, dans un intervalle de doses convenable, la réponse croît de la même manière en fonction du logarithme de la dose. Cependant, comparée à celle du standard, l'activité thyréotrope d'extraits hypophysaires d'une espèce donnée de Mammifères apparaît, quand elle est déterminée sur l'Anguille à 25° C (2), plus élevée que lorsque sa mesure est faite sur la Souris (1). Le pouvoir thyréotrope d'hypophyses de Rats (nourris d'un régime pauvre en iode) était de 3,46 unités USP/mg (mesure sur l'Anguille) et de 0,78 unités USP/mg (mesure sur la Souris). Celui de l'hy-

pophyse de bœuf était respectivement de 0,065 et 0,027 unités USP/mg. Ces résultats ayant été obtenus sur des lots différents d'hypophyses apportaient seulement une indication; les fortes teneurs trouvées sur l'Anguille n'en étaient pas moins troublantes car elles étaient bien plus élevées que les chiffres donnés dans la littérature pour les espèces considérées. De plus, des expériences préliminaires nous ont permis d'observer un fait analogue sur la Truite à 20°.

Nous nous sommes demandé en outre si cette augmentation apparente du pouvoir thyréotrope d'un extrait hypophysaire brut mammalien, lorsqu'il est mesuré sur un Téléostéen dans une eau de température relativement élevée, ne pouvait pas avoir une ampleur variable selon l'extrait considéré. Cette hypothèse permettait de rendre compte, au moins *pro parte*, des contradictions relevées dans la littérature au sujet de l'influence de la thyroïdectomie sur le stock thyréotrope hypophysaire chez le Rat ([2]). En effet, certains auteurs ([3]), utilisant des Poïkilothermes comme récepteurs, concluaient à une augmentation de ce stock alors que mesuré sur des Mammifères, celui-ci paraissait inaltéré ([4]) ou même diminué ([5]).

Afin de juger de la validité de cette interprétation et de préciser les faits observés précédemment nous avons réalisé l'expérience suivante :

Des Rats ♂ Wistar, dont un certain nombre avait été thyroïdectomisé deux mois auparavant, sont sacrifiés à l'âge de cinq mois. A ce moment le degré de thyroïdectomie est estimé au moyen de ^{131}I ([5]), par rapport aux témoins. Le lot de Rats thyroïdectomisés dont les hypophyses et le plasma ont été utilisés ici étaient en moyenne thyroïdectomisés à 96 %.

Les résultats suivants, résumés dans le tableau, ont été obtenus :

Pouvoir thyréotrope (*) *apparent déterminé par rapport à celui du standard supposé égal* (860 mμ/mg) *sur les deux récepteurs.*

	Dosage sur la		Rapport des deux pouvoirs thyréotropes apparents.
	Souris.	Truite à 20°C.	
Hypophyse de Rat normal	292 (224-387)	656 (222-1935)	2,2
Hypophyse de Rat thyroïdectomisé	181 (138-249)	722 (378-1387)	3,9
Plasma de Rat thyroïdectomisé	8,2 (5,2-12,9)	9,6 (3,3-27,9)	1,1

(*) Exprimé en milliunités par milligramme de poids sec pour les hypophyses, par millilitre pour le plasma. Entre parenthèses les limites d'erreur correspondant à $p = 0,05$.

Les pouvoirs thyréotropes des extraits des poudres acétoniques des hypophyses des Rats normaux et thyroïdectomisés, et celui du plasma brut de ces derniers sont déterminés simultanément sur la Souris nourrie d'un régime riche en caséine iodée et sur la Truite à jeun à 20° selon les techniques précédemment décrites ([1]), ([3]). Sur les Truites comme sur les Souris on mesure les réponses obtenues avec deux ou trois doses du standard et de

chacun des deux extraits hypophysaires et celle produite par une dose de plasma (1 ml). Les rapports d'activités et leurs limites correspondant à $p = 0{,}05$ sont calculés par analyse de covariance comme dans un précédent travail (¹). Les pouvoirs thyréotropes sont exprimés en milli unités USP, le standard — préparé à partir d'hypophyse de Bœuf et titrant 860 mu/mg — étant pris pour base.

1. Sur la Souris nous vérifions donc la diminution du pouvoir thyréotrope hypophysaire après thyroïdectomie (le rapport de l'activité thyréotrope des hypophyses des Rats thyroïdectomisés à celle des Rats normaux étant de 0,58 avec des limites, pour $p = 0{,}05$, égales à 0,41 et 0,80).

2. Sur la Truite à 20° C le pouvoir thyréotrope apparent de chacun des lots d'hypophyses est plus élevé que sur la Souris. Cette différence est la plus importante dans le cas des animaux thyroïdectomisés (elle est alors significative). Aussi, d'après les résultats obtenus sur ce récepteur, la thyroïdectomie semblerait-elle augmenter légèrement le stock thyréotrope hypophysaire.

Ces résultats peuvent donc expliquer, au moins partiellement, les différences entre les données apportées par divers auteurs en ce qui concerne l'influence de la thyroïdectomie sur le pouvoir thyréotrope hypophysaire du Rat mesuré sur des Homéothermes ou des Poïkilothermes.

3. Au contraire le plasma de Rats thyroïdectomisés a des pouvoirs thyréotropes très voisins sur l'un et l'autre récepteur.

Ces faits suggèrent que l'activité thyréotrope de l'hypophyse est supportée par un complexe de composition variable, ou par plusieurs substances en proportions variables, ces variations modifiant différemment l'activité thyréotrope, selon le récepteur utilisé.

Certains éléments de ce complexe potentialisant son action sur la thyroïde de la Truite à 20° ou bien des substances douées d'activité thyréotrope seulement sur ce dernier récepteur seraient présents dans les extraits d'hypophyses de Mammifères en quantités variables selon l'espèce, l'état physiologique du donneur ou le degré de purification de l'extrait. Ces éléments d'un complexe ou ces substances auraient été éliminés en grande partie du standard purifié; au contraire leur concentration serait largement augmentée dans l'hypophyse de Rat par la thyroïdectomie.

Pour préciser ces hypothèses nous avons entrepris des essais de fractionnement de ces extraits hypophysaires dans le but de séparer ces éventuelles substances, actives seulement sur la Truite, de l'hormone thyréotrope mammalienne proprement dite.

Une investigation supplémentaire sera également nécessaire pour juger du rôle physiologique éventuel de ces substances dans l'hypophyse de Mammifères. Le fait que ces substances ne semblent pas se retrouver dans

le plasma du Rat thyroïdectomisé, du moins pas en proportion comparable à celle de l'hormone thyréotrope proprement dite, tend toutefois à montrer qu'elles ne joueraient pas un rôle hormonal chez ces Mammifères.

(1) Y. A. Fontaine, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 183-207.
(2) J. Leloup et Y. A. Fontaine, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 229-247.
(3) M. Fontaine et Y. A. Fontaine, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 169-173.
(4) L. Mercier-Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 449-451.
(5) Y. A. Fontaine, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1119-1133.

(*Laboratoire de Physiologie d'Histoire naturelle, 7, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

NUTRITION. — *Différences et analogies des effets de la carence en riboflavine sur le métabolisme du* D *et du* L-*tryptophane*. Note (*) de Mme **Francine Charconnet-Harding** et M. **Jean-Claude Blum** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Rat carencé en riboflavine, l'administration de L-tryptophane provoque l'excrétion urinaire d'acétylcynurénine avec seulement des traces de cynurénine, alors qu'une surcharge de D-tryptophane entraîne l'élimination de tryptophane en nature et de cynurénine non acétylée vraisemblablement de forme D. Par ailleurs, les deux formes L et D du tryptophane conduisent aux mêmes dérivés anormaux.

Il est classique d'admettre que certains D-aminoacides sont utilisés par l'organisme selon un processus de stéréonaturalisation qui se fait en deux temps : désamination oxydative conduisant à l'acide cétonique correspondant, transamination de l'acide cétonique en L-aminoacide. La première étape nécessite le concours de D-aminophérases dont le coenzyme est un flavinenucléotide; les transaminases ont comme co-facteur le phosphate de pyridoxal. Les vitamines B_2 et B_6 interviennent donc dans les deux phases de la stéréonaturalisation.

Dans le cas du tryptophane, le problème se complique du fait que la riboflavine et la pyridoxine semblent également nécessaires au métabolisme de la forme naturelle, à savoir le L-tryptophane. Les avitaminoses B_6 (2) et B_2 (3) conduisent, en effet, à des déviations différentes et caractéristiques qu'il est facile d'observer chez le Rat. Seuls sont excrétés en commun acétylcynurénine et acide xanthurénique, ce dernier en quantités moins importantes dans l'avitaminose B_2.

Cependant, la méthode des surcharges a montré de profondes différences quant aux effets de la carence en pyridoxine sur le métabolisme du L et du D-tryptophane (4), (5), (6). En est-il de même pour la carence en riboflavine ? C'est à cette question que tente de répondre le présent travail.

Composition des régimes et conditions expérimentales. — Le régime carencé avait la composition suivante :

	En g par kg de régime sec.
Caséine dévitaminée	149
Cystine	1
Sels minéraux	40
Saccharose	690
Cellulose	20
Margarine	90
Huile de tournesol	10

Vitamines :

	En mg par kg de régime sec.
Thiamine	4
Pyridoxine	5
Pantothénate de calcium	30
Acide para-aminobenzoïque	500
Acide folique	1
Nicotinamide	30
Inositol	200
Vitamine K	5
Tocophérol	30
Vitamine B_{12}	0,012
Biotine	0,200
Choline	1000

Les vitamines A et D sont apportées deux fois par semaine sous forme de concentré dilué dans l'huile.

Le régime complet comprenait en plus 5 mg de riboflavine par kilogramme.

L'expérience a porté sur 30 rats albinos (souche Wistar, élevage français) pesant en moyenne 42 g au départ : 24 animaux étaient placés au régime carencé, 6 autres servaient de témoins et recevaient le régime complet en quantité limitée aux ingesta de 6 rats soumis au régime privé de riboflavine (alimentation par paires associées).

Après sept semaines environ, les animaux en avitaminose B_2 cessent de croître (poids moyen, 80 g). Ils sont alors placés en cage à métabolisme : 12 rats carencés et 3 rats témoins reçoivent une surcharge alimentaire de L-tryptophane (100 mg par 100 g vif); 12 rats carencés et 3 témoins reçoivent une surcharge de D-tryptophane (100 mg par 100 g vif). Les urines sont recueillies pendant 48 h et analysées.

Analyse des urines. — L'acide xanthurénique est dosé colorimétriquement en utilisant la coloration verte produite par les sels ferriques en milieu tamponné au bicarbonate. Les autres dérivés du tryptophane sont déterminés par chromatographie sur papier de l'extrait, obtenu par adsorption sur charbon désactivé des dérivés urinaires et élution par le phénol

dilué, selon la méthode de Dalgliesh [2]; l'identification se faisant de différentes manières : places sur les chromatogrammes, fluorescence en lumière ultraviolette, réactions colorées.

L'excrétion d'acide xanthurénique est exprimée en pourcentage du tryptophane de la surcharge. Les chiffres donnés dans le tableau représentent une moyenne portant sur l'urine de 48 h de 12 rats.

Pour les autres dérivés, le nombre de signes + donne une approximation moyenne de l'importance relative des taches et des intensités de coloration. Le signe — indique l'absence de dérivés.

Résultats et discussion. — Nos résultats sont résumés dans le tableau joint. Ils prêtent aux commentaires suivants :

— Chez les témoins placés en régime équilibré, on ne trouve pas de tryptophane ou de ses dérivés dans l'urine des rats ayant reçu une surcharge de la forme L, alors qu'il existe du tryptophane en quantité nettement décelable dans l'urine des animaux ayant reçu la forme D;

Etude comparée des dérivés urinaires chez les rats carencés et les rats témoins à même taux d'ingestion.

	Surcharge de L-tryptophane (100 mg/100 g vif)		Surcharge de D-tryptophane (100 mg/100 g vif)	
	carencés.	témoins.	carencés.	témoins.
Acide anthranilique et dérivés : 1-glucuronate	+++	— ou traces	++	—
2-acide paraamino hippurique	+++	—	++	—
3-acide anthranilique tel quel	+++	—	+	—
Cynurénine	— ou traces	— ou traces	+++	traces
Acétylcynurénine	++	—	—	—
Tryptophane	— ou traces	— ou traces	++	+
Acide xanthurénique excrété % de tryptophane ingéré en surcharge	3.3	— ou traces	2,0	—

— En carence de riboflavine, on trouve moins d'acide anthranilique et dérivés et d'acide xanthurénique après surcharge en D-tryptophane qu'après surcharge en L-tryptophane;

— En carence de riboflavine, le L-tryptophane donne naissance à de l'acétylcynurénine urinaire sans passage notable de tryptophane en nature et avec une très faible formation de cynurénine. Le D-tryptophane se retrouve partiellement dans l'urine qui contient également beaucoup de cynurénine sans acétylcynurénine. L'emplacement sur le chromatogramme fait penser qu'il pourrait s'agir de D-cynurénine qui se caractériserait également par l'inaptitude à l'acétylation.

Si le passage par le L-tryptophane est nécessaire pour aboutir à la

formation d'acide anthranilique, on doit noter que l'absence de riboflavine dans le régime n'a que partiellement inhibé cette transformation. Une autre voie indépendante pourrait être utilisée, dont la cynurénine non acétylée semble être le témoin.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Paulette Maulard.

(2) C. E. Dalgliesh, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 3-14.

(3) F. Charconnet-Harding, C. E. Dalgliesh et A. Neuberger, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 513-521.

(4) T. T. Berezov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 90, 4, 1953, p. 623-626.

(5) F. Charconnet-Harding et J. Abraham, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 993.

(6) F. Charconnet-Harding, Communication 4e *Congrès International de Nutrition*, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Méthode d'étude des stades de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de Rat.* Note de M. **Jean-Pierre Zalta**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En présence de la fraction cellulaire soluble d'un homogénat de foie de Rat, on obtient à partir des microsomes, par l'action de substances tensio-actives, des particules conservant leur capacité d'incorporer les acides aminés, dans des conditions déterminées. Ces particules constituent un bon matériel pour l'étude des différents stades de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes.

Dans l'étude des mécanismes de la synthèse des protéines dans les microsomes, la connaissance des étapes suivies par les acides aminés au cours de leur incorporation est d'un grand intérêt.

De nombreux auteurs, pour déterminer ces étapes, utilisent la méthode de fractionnement des microsomes *après* incorporation *in vivo* ou *in vitro*, des acides aminés marqués par le carbone 14. En particulier, Sachs (1) a publié très récemment les résultats importants qu'il a obtenus, en faisant agir le pyrophosphate de sodium sur les microsomes de foie de Rat.

Poursuivant une étude semblable, il nous semble intéressant de décrire la méthode que nous utilisons et les résultats qu'elle nous donne.

Après avoir, nous aussi, essayé de fractionner les microsomes après incorporation d'acides aminés marqués, nous préférons maintenant utiliser une méthode permettant de fractionner les microsomes, *avant* de faire les expériences d'incorporation.

En effet, nous avons réussi à obtenir à partir de microsomes du foie de Rat, tant par l'action de substances tensio-actives ioniques que de tensio-actives non ioniques, des particules qui conservent leur pouvoir d'incor-

porer les acides aminés, dans des conditions déterminées. Le principe de la méthode est que le traitement des microsomes par la substance tensio-active doit être fait en présence de la fraction cellulaire soluble.

Méthode. — On homogénéise à 0°, dans le milieu A indiqué par Zeller et Zamecnik [2], un foie de Rat, à raison de 20 ml de milieu pour 6 à 7 g de foie. On centrifuge l'homogénat à 0° pendant 15 mn à 18 000 g. On recueille le liquide surnageant.

On conserve une partie de ce liquide surnageant pour faire un témoin dans les expériences d'incorporation.

On répartit ce qui reste du liquide surnageant par fraction de 5 ml dans des tubes à centrifuger du centrifugeur Spinco (modèle L, Rotor 40 III). A un certain nombre d'entre eux, on ajoute la quantité voulue de substance tensio-active dissoute, ou diluée, dans le milieu A et on agite vigoureusement. On centrifuge tous les tubes à la vitesse de 40 000 t/mn, à 0°, pendant 1 h.

Après centrifugation, on décante séparément les liquides surnageants des tubes traités et non traités. Chaque culot provenant des tubes traités est remis en suspension dans 5 ml de liquide surnageant provenant des tubes non traités.

Incorporation. — On fait les essais d'incorporation d'acide aminé dans les conditions suivantes : à 0,7 ml de suspension de particules on ajoute 0,2 ml d'une solution contenant ClK 0,15 M et Cl_2Mg 0,01 M, puis 10 μmoles de phosphocréatine (sel de sodium), dissoute dans 0,10 ml de tampon trihydroxyméthylaminométhane, Ph 7 et 1 μC de *l*-leucine uniformément marquée par du carbone 14 (100 μC pour 1,1 mg).

On fait un témoin en utilisant 0,7 ml de surnageant de la centrifugation à 18 000 g à la place de la suspension de particules.

On détermine ensuite la radioactivité des protéines selon la méthode indiquée par Zamecnik [3].

Analyse des particules. — On lave une fois les particules par de l'acide perchlorique 0,5 N à 0°. On extrait l'acide ribonucléique (ARN) par de l'acide perchlorique 0,5 N à 90° pendant 15 minutes et on le dose par spectrophotométrie. On dose les protéines de la fraction résiduelle selon la méthode de Folin et Ciocalteu, après redissolution dans de la soude 0,1 N contenant 0,1 % d'acide désoxycholique.

Effet dissolvant des substances tensio-actives sur les protéines totales des microsomes.

	Lissapol L. N.								Acide désoxycholique.			
Concentration % dans le liquide surnageant.	0,5	1	2	5	10	20	40	60	0,2	0,4	0,6	0,8
Protéines dissoutes (%).	28,5	33,5	50	49	49	57	61	61	63	77	76	77

Résultats. — Nous donnerons comme exemple les résultats obtenus avec une substance tensio-active ionique, le désoxycholate de sodium et une non

ionique le Lissapol LN, du type alkyl-phénol polyoxyéthyléné (Imperial Chemical Industries).

1° Pour les deux substances tensio-actives, les activités spécifiques des protéines totales des suspensions de particules, après incorporation de l'acide aminé marqués, sont du même ordre que celle du témoin. Quelquefois même, elles sont supérieures.

2° Le Lissapol LN permet d'enlever 50 à 60 % des protéines de la fraction totale des microsomes. Au-delà d'une certaine concentration, la substance tensio-active ne dissout plus de protéines. Avec le désoxycholate de sodium on peut enlever jusqu'à 75 % de ces protéines sans que l'activité des particules obtenues soit altérée.

Parallèlement, l'acide ribonucléique est peu touché par l'action de la substance tensio-active qui en élimine de 10 à 20 %.

Ainsi le traitement des microsomes par des substances tensio-actives en présence de la fraction cellulaire soluble, permet d'obtenir des particules qui conservent leur capacité d'incorporer la leucine marquée dans des conditions déterminées. Nous étudions la composition chimique et les propriétés physicochimiques (ultracentrifugation, électrophorèse, microscopie électronique) des particules obtenues avec différentes substances tensio-actives à des concentrations variées et nous les comparons à leur capacité d'incorporer les acides aminés.

Ce fractionnement des microsomes en particules différentes qui conservent leur activité constitue une méthode pour l'étude des stades du processus de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes.

(1) H. Sachs, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 650.
(2) E. Keller et P. Zamecnik, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 47.
(3) P. Zamecnik et coll., *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 112.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéides*, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

VIROLOGIE. — *Propriétés antigéniques du virus aphteux « lapinisé ». Production chez les Bovins d'anticorps neutralisants et fixant le complément.* Note de MM. **Alain Paraf**, **Jean Verge**, Mme **Léone Dhennin**, MM. **Louis Dhennin** et **Jean Asso**, présentée par M. Gaston Ramon.

Le virus aphteux de type C « adapté » au lapin possède des propriétés antigéniques marquées : il peut être détecté dans les tissus virulents par les méthodes sérologiques, inoculé aux cobayes et aux bovins il suscite l'apparition dans le sérum de ces animaux d'anticorps neutralisants et fixant en même temps le complément.

Poursuivant nos études [1], [2] sur l'adaptation du virus aphteux de type C « Loupoigne » au lapin, nous relaterons ici les expériences qui mettent en évidence le pouvoir antigénique élevé de cette souche « lapinisée ».

1° *Il est possible de déceler la présence du virus aphteux dans les tissus virulents de lapin par la méthode de fixation du complément.* L'antigène est représenté par du muscle de lapin mort de fièvre aphteuse. La technique utilisée fut décrite par Ubertini [3]. La réaction est toujours parfaitement spécifique du type en cause, si le tissu musculaire virulent provient d'un lapin âgé de plus de trente jours; elle est moins spécifique lorsque l'animal est âgé de moins de huit jours. Les résultats des deux expériences suivantes le mettent en évidence.

2° *Le virus de type C présent dans le muscle de lapin est neutralisé de façon spécifique par le sérum de cobaye anti* C. Le test de séroneutralisation est pratiqué en portant à l'étuve à la température de 37° pendant 30 mn un mélange constitué par le virus à la concentration de 2.10^4 dose minima mortelle (DMM) souriceau par millilitre, et par le sérum dilué au 1/50e; l'épreuve est faite respectivement avec les trois sérums anti O, anti A et anti C. Chaque suspension est alors inoculée à des souriceaux nouveau-nés sous le volume de 1/10e de millilitre; des souriceaux témoins reçoivent, sous le même volume, 10^4 DMM sans sérum. Dans ces conditions, seuls survivent les animaux ayant reçu le mélange virus C + sérum anti C.

3° *Le virus aphteux « lapinisé » de type* C, *inoculé au cobaye suscite chez cet animal l'apparition d'anticorps spécifiques de type.*

Dix cobayes reçoivent une suspension de virus « lapinisé » (75 passages) diluée au 1/10e à la dose de 3/10e de millilitre dans le derme plantaire, le premier jour; à la dose de 1 ml dans la peau du flanc les 6e, 10e, 13e, 18e et 26e jours. Deux saignées par voie intracardiaque sont effectuées respectivement les 22e et 30e jours.

L'étude des sérums par la méthode de fixation du complément montre qu'au 22e jour, quatre animaux sur sept et au 30e jour cinq animaux sur six, possèdent des anticorps spécifiques de type.

La même expérience répétée avec du virus de cobaye montre qu'au 22e jour aucun animal ne présente d'anticorps anti-aphteux et qu'au 30e jour, seuls trois animaux sur sept possèdent dans leur sérum des anticorps spécifiques.

4° *Le virus aphteux « lapinisé » de type* C, *inoculé au bovin, suscite chez cet animal l'apparition d'anticorps spécifiques de type neutralisants et fixant le complément.*

a. Fixation du complément. — Il est exceptionnel d'obtenir chez les bovins des anticorps fixant le complément de façon spécifique [4]. Le protocole suivant est mis en œuvre au cours d'une expérience destinée

à contrôler la valeur immunigène du virus « lapinisé » du 104e passage :

Lot 1 : Quatre bovins reçoivent 10^7 DMM souriceau par voie sous-cutanée d'un virus « lapinisé » inoculé à une vache et constitué par conséquent par de l'épithélium lingual de bovin.

Lot 2 : Quatre bovins sont inoculés avec $2{,}5.10^8$ DMM souriceau par voie sous-cutanée du virus « lapinisé » représenté par du muscle de lapin.

Lot 3 : Trois bovins subissent une injection de $2{,}5.10^8$ DMM souriceau par voie intramusculaire du virus « lapinisé » représenté par du muscle de lapin.

Lot 4 : Quatre bovins sont vaccinés suivant la technique classique de Waldmann avec du vaccin monovalent O.

Vingt et un jours plus tard, on injecte 10 000 doses minima infectantes de virus aphteux de type C aux trois premiers lots et de type O au quatrième lot. Cinq jours après cette inoculation virulente, on pratique la saignée de tous les animaux, dont on récolte le sérum. La fixation du complément en présence d'antigène bovin, est réalisée, selon la technique classique avec les sérums frais.

Les onze sérums provenant des trois premiers lots donnent des réactions positives à l'égard du virus de type C à des dilutions variant de $1/10^e$ à $1/80^e$. La spécificité est absolue pour six d'entre eux. Nous schématisons dans le tableau suivant les réactions obtenues avec les sérums les plus caractéristiques (mauvais ou bons).

TABLEAU I.

Antigène		1/5e				1/10e			
Alexine en unités		2	3	2	3	2	3	2	3
	sérums	1/10e	1/10e	1/20e	1/20e	1/10e	1/10e	1/20e	1/20e
110e passage Lapin 35 j.	Anti O	–	–	–	–	–	–	–	–
	Anti A	–	–	–	–	–	–	–	–
	Anti C	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
110e passage Lapin 5 j.	Anti O	+++	–	+++	–	++	–	++	–
	Anti A	+	–	–	–	++	–	–	–
	Anti C	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

Les sérums perdent toute activité après séjour de 30 mn au bain-marie à la température de 56°. On fait réapparaître la réaction positive et spécifique en répétant l'épreuve après avoir ajouté du sérum frais de bovin normal. *Par conséquent, le sérum frais de bovin normal renferme une substance thermolabile distincte du complément, agissant de façon non spécifique et nécessaire à la fixation du complément en présence d'anticorps d'origine bovine.*

b. Séroneutralisation. — Les épreuves sont réalisées en présence de 100 DMM souriceau avec l'un des sérums précédents fixant le complément au 1/10e et avec un sérum témoin provenant d'animaux hyperimmunisés avec du virus d'origine bovine. Alors que la dose protectrice 50 % atteint 1/50 000e pour le sérum du bovin ayant reçu du virus « lapinisé », elle n'est que de 1/1000e pour le sérum témoin.

TABLEAU II.

Sérums		1/10e		1/20e		1/40e		1/80e	
Alexine en unités		2	3	2	3	2	3	2	3
	Antigènes	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e
animal vacciné Lapin C	Virus O	++	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	++	-	-	-	-	-	-	-
	Virus C	++++	++++	++	+	-	-	-	-
animal vacciné Lapin C	Virus O	-	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	-	-	-	-	-	-	-	-
	Virus C	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	-
animal vacciné Waldmann O	Virus O	+++	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	+++	+++	-	-	-	-	-	-
	Virus C	+++	+++	+	-	-	-	-	-
animal vacciné Waldmann O	Virus O	+	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	-	-	-	-	-	-	-	-
	Virus C	+	-	-	-	-	-	-	-

Les études poursuivies indiquent que le virus « lapinisé » est meilleur antigène, chez le cobaye et la vache, que le virus d'origine cobaye, chez le cobaye, ou d'origine bovine chez le bœuf. Ce caractère est vraisemblablement dû au fait que le virus « lapinisé » se montre moins pathogène pour ces animaux.

(1) J. VERGE, A. PARAF, L. DHENNIN et J. ASSO, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3098.

(2) A. PARAF, J. ASSO et J. VERGE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3698.

(3) UBERTINI, *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 31, 1949, p. 84.

(4) J. B. BROOKSBY, *Agricultural Research Council*, Report série n° 9, 1949.

BIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Action de la ribonucléase et de la désoxyribonucléase sur le virus West Nile.* Note (*) de M. **JEAN LAVILLAUREIX**, présentée par M. Robert Courrier.

La ribonucléase, agissant sur le virus West Nile, augmente le pouvoir infectieux de ce virus. La désoxyribonucléase n'a aucune action.

L'action de la ribonucléase sur des cellules vivantes a été étudiée par différents auteurs, notamment l'école de Brachet ([2]). Ces auteurs ont trouvé un arrêt rapide de la synthèse des protéines. L'action de cet enzyme a été étudiée sur différents virus. Le Clerc et Brachet ([5]) ont montré que la ribonucléase inhibe la synthèse du virus de la grippe, cultivé sur œuf embryonné de poule. Aucun effet sur le pouvoir infectieux n'est trouvé sur le virus poliomyélitique par Barski ([1]), Dulbecco ([3]).

Dans cette Note préliminaire, nous rapportons les résultats de l'action de la ribonucléase et de la désoxyribonucléase sur le virus West Nile.

1. Matériel. — *a. Virus.* — La souche 28 B du virus West Nile, isolée d'un cas humain dans l'Ouguanda et passée 27 fois sur souris nous a été envoyée par le Docteur A. J. Haddow, de l'E. A. Virus Research Institute. Cette souche est entretenue par passages intracérébraux sur souris ([4]).

Le matériel virulent, qui a servi à cette étude, consiste en une émulsion au 1/100e d'un cerveau de souris prélevé au moment de l'acmé des signes pathologiques. L'émulsion est faite dans du liquide de Hanks.

b. Ribonucléase. — Nous utilisons la ribonucléase cristallisée de la Nutritional Biochemicals Corporation en solution à 0,1 % dans du liquide de Hanks.

c. Désoxyribonucléase.— De même origine, elle est utilisée en solution à 0,1 % dans du liquide de Hanks.

2. Expériences. — L'émulsion virulente de tissu cérébral est tout d'abord centrifugée à une vitesse de 1000 t/mn pendant 10 mn, puis filtrée sous pression sur membrane graduée de 100 à 250 mμ.

Le virus, ainsi obtenu, est mis en contact avec les enzymes pendant 1 h à 37°. En même temps, une émulsion témoin reste placée dans les mêmes conditions. Au bout de ce temps, nous inoculons trois lots de souris :

1er lot : Souris témoins, inoculées avec l'émulsion virulente exposée 1 h à 37°;

2e lot : Souris inoculées avec l'émulsion virulente traitée à la ribonucléase;

3e lot : Souris inoculées avec l'émulsion virulente traitée à la désoxyribonucléase.

3e Résultats. — Les résultats de huit expériences sont résumés dans le tableau suivant.

	Lot 1 Témoin.	Lot 2 Virus + RNase.	Lot 3 Virus + DNase.
Délai mort souris	7-11e jour	3-4e jour	7-11e jour
Souris mortes / Souris inoculées	16/24	24/24	10/15
DL_{50} calculée dans 1 expérience	10^{-4}	$< 10^{-7}$	10^{-4}

4. Conclusion. — 1° Absence totale d'action de la désoxyribonucléase sur le virus West Nile.

2° L'action de la ribonucléase consiste en une augmentation du pouvoir pathogène du virus West Nile, que nous pouvons constater, par la précocité des signes et de la mort des animaux, par un pourcentage de mortalité élevé à 100 %; par une augmentation considérable de la DL 50.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) G. Barski et Fr. Cornefert, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 810.

(2) J. Brachet, *Nature*, 175, 1955, p. 851.

(3) R. Dulbecco et M. Vogt, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 61, 1955, p. 790.

(4) J. Lavillaureix, C. Vermeil et A. Petrovic, *C. R. Soc. Biol.*, 1958 (sous presse).

(5) J. Leclerc et J. Brachet, *Sem. Hôp.* (*Pathol. et Biol.*, 5, 1957, p. 1361.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté Médecine, Strasbourg.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1958.

Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenieria de petroleos, section de géologie. *Boletin de geologia*, n° 1. Bucaramanga, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Hommage à Paul Lebeau, membre de l'Académie des sciences, professeur honoraire à la Faculté de pharmacie de Paris. Faculté de pharmacie de Paris, 28 novembre 1957. Supplément aux *Annales pharmaceutiques françaises*, n° 3, mars 1958. Paris, Masson et Cie, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. Ouvrages réunis par Jean-Louis Destouches. IX. *Cours de Mécanique pour les classes de préparation aux grandes Écoles* (nouveau programme), par Michel Cazin et Mlle Nicole Dequoy. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25 cm.

Souvenirs d'un grand métallurgiste français sur l'acier inoxydable : A. Portevin (en langues : française, anglaise, espagnole, allemande et italienne), in *Les Aciers fins et spéciaux français*, n° 29. Revue trimestrielle publiée par la Chambre syndicale des producteurs d'aciers fins et spéciaux. Paris, 1958; 1 fasc. 23,5 cm.

École normale supérieure. Séminaire Henri Cartan, 10e année : 1957-1958. *Fonctions automorphes.* volume 1 (exposés 1 à 10), volume 2 (exposés 11 à 20), 2e édition. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 2 vol. multicopiés, 27 cm.

Séminaire Bourbaki, 10e année : 1957-1958. *Textes des conférences*, exposés 152 à 168, 2e édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 1 vol. multicopié, 27 cm.

Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de Théories physiques dirigé par M. Louis de Broglie*, 27e année : 1957-1958. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 1 vol. multicopié, 27 cm.

Action de la Colchicine sur le Chara vulgaris L. II. — *Action sur la croissance et la différenciation de l'appareil végétatif*, par Mlle Cécile Delay. Extrait de la *Revue de cytologie et de biologie végétales*, tome XIX, fascicule I, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Académie de la République populaire Roumaine. *Hommage à S. Stoïlow pour son 70e anniversaire* (Revue de mathématiques pures et appliquées, Tome II, 1957). Bucarest, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Review of geodetic and napping possibilities. Frankfurt/Main, Cooperative society for geodesy and cartography, s. d.; 1 vol. 26,5 cm.

Institutul agronomic Timisoara. *Anuarul Lucrărilor stiintifice.* Bucuresti, Agro-Silvică de Stat, 1957; 1 vol. 23,5 cm.

Biblioteca stiintelor technice, II. *Modulatia de frecventa*, par Gh. Cartianu. Bucarest, Academiei Republicii populare Romine, 1958; 1 vol. 23,5 cm.

National Museum of Canada. Department of northern affairs and national resources. *Canadian Mammals*, par Austin W. Cameron, illustrations par John Crosby. Ottawa, 1958; 1 fasc. 22,5 cm.

Id. *Quelques oiseaux du Canada*, par W. Earl Godfrey, planches noires par John Crosby. Ottawa, 1957; 1 fasc. 22,5 cm.

Magnetic results from nurmijärvi geophysical observatory, nº 1... *for the years* 1953, 1954, 1955, by E. Sucksdorff and C. Sucksdorff. Helsinki, Finnish meteorological office, 1958; 1 fasc. 30 cm.

(*A suivre*).